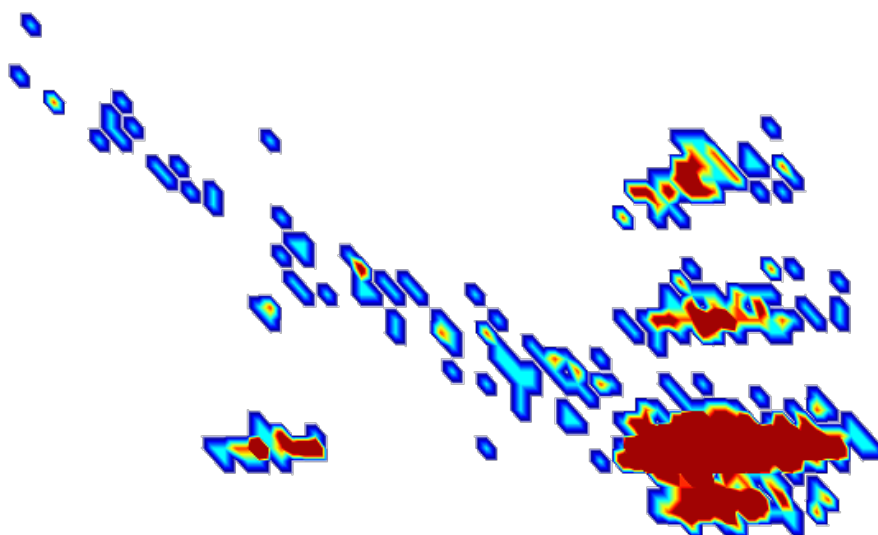




CHALMERS



GÖTEBORGS UNIVERSITET



Enkel- och dubbeljonisation av metylisotiocyanat

Kandidatarbete inom fysik

Anesa Agovic

Arvid Andersson

Milos Bizumovic

Evgenia Olsen

INSTITUTIONEN FÖR FYSIK

CHALMERS TEKNISKA HÖGSKOLA
GÖTEBORGS UNIVERSITET

Göteborg, Sverige, 2021

KANDIDATARBETE 2021

Enkel- och dubbeljonisation av metylisotiocyanat

Anesa Agovic
Arvid Andersson
Milos Bizumovic
Evgenia Olsen

Handledare:
Raimund Feifel
Richard Squibb
Emelie Olsson
Måns Wallner

Examinator:
Martina Ahlberg



CHALMERS



GÖTEBORGS UNIVERSITET

Institutionen för fysik
CHALMERS TEKNISKA HÖGSKOLA
GÖTEBORGS UNIVERSITET
Göteborg, Sverige 2021

Abstract

Methyl isothiocyanate (CH_3NCS), also called MITC, is a by-product of agricultural pesticides. In this thesis, the electronic structure and the fragmentation process of CH_3NCS are studied in single and double ionization with the use of a magnetic bottle spectrometer. The molecule is ionized with single photons utilizing photon energies of 21.22 eV and 40.81 eV. Emitted electrons are captured by a bottleneck-shaped magnetic field, and approximately 150 ns thereafter, an electric field is applied across the interaction region which captures ions from the same process. The strength of the method lies in the fact that particles from an individual event can be detected and correlated, allowing coincidence analysis.

Single and double ionization of CH_3NCS produced spectra that showed fragmentation of the ionized parent molecule. Single ionization energies obtained with a photon energy of 21.22 eV are 9.66 eV, 12.75 eV and 14.66 eV. The ionized molecule is analyzed according to molecular orbital theory, structural resonance, and leading configuration theory. Ionization of CH_3NCS with a photon energy of 40.81 eV, which has not been investigated before this study, produced a doubly ionized $\text{CH}_3\text{NCS}^{2+}$ molecule. The double ionization energies are 26.92 eV, 28.62 eV, 29.61 eV and 31.51 eV. A metastable state could be observed in this ion which later splits into $\text{CNCS}^+ + \text{H}^+ + \text{H}_2$. Two empirical formulas were used to deduce the approximate repulsion energy between two vacancies after the double ionization, and to deduce the intermolecular distance between the two vacancies. The approximated, average repulsion energy is 7.05 eV, while the deduced intermolecular distance is 2.03 Å.

The results motivate further research of the metastable state in ionized CH_3NCS , further calculations of repulsion and intermolecular distance, as well as further studies of similar molecules.

Keywords: ionization, double ionization, TOF-PEPEPIPICO, methylisothiocyanate, CH_3NCS , metastable state, coincidence, photoelectron spectroscopy, TOF-electron spectrometer, TOF-mass spectrometer, repulsion energy.

Sammanfattning

Metylisotiocyanat (CH_3NCS), även kallad MITC, är en biprodukt från jordbruksindustrin. I detta arbete studeras elektronstrukturen och fragmentationsprocessen i CH_3NCS vid enkel- och dubbeljonisation med hjälp av en magnetisk flaskspektrometer. Molekylen joniseras med enstaka fotoner med fotonenergier på 21,22 eV och 40,81 eV. Samtliga elektroner som emitteras fångas upp av ett magnetfält format som en flaskhals, och ungefär 150 ns därefter läggs ett elektriskt fält över interaktionsregionen som fångar upp joner från samma process. Metodens styrka ligger i att partiklar från enstaka händelser kan detekteras och korreleras vilket tillåter en koincidensanalys.

Enkel- och dubbeljonisation av CH_3NCS gav spektra som påvisade fragmentering av den joniserade modernmolekylen. Enkeljonisationstoppar erhållna vid fotonenergin 21,22 eV är 9,66 eV, 12,75 eV och 14,66 eV. Molekylen analyseras enligt molekylorbitalteorin, resonansstruktur och den ledande konfigurationsteorin. Jonisation av CH_3NCS med fotonenergin 40,81 eV, som inte hade undersökts tidigare, gav bland annat upphov till en dubbeljoniserad $\text{CH}_3\text{NCS}^{2+}$ -molekyl. Dubbeljonisationsenergierna är 26,92 eV, 28,62 eV, 29,61 eV och 31,51 eV. Ett metastabilt tillstånd kunde observeras i denna jon som sedermera splittras till $\text{CNCS}^+ + \text{H}^+ + \text{H}_2$. Två empiriska samband används för att approximativt beräkna repulsionsenergin mellan två vakanser efter dubbeljonisation samt för att beräkna intermolekylära avstånd mellan två vakanser. Medelvärdet av repulsionsenergin är 7,05 eV, medan den beräknade intermolekylära distansen är 2,03 Å.

Resultatet motiverar vidare undersökningar av det metastabila tillståndet i joniserat CH_3NCS , vidare beräkningar av repulsionen och intermolekylära avstånd samt studier av liknande molekyler.

Nyckelord: jonisation, dubbeljonisation, TOF-PEPEPIICO, metyilisotiocyanat, CH_3NCS , metastabilt tillstånd, koincidens, fotoelektronspektroskopi, TOF-elektronspektrometer, TOF-masspektrometer, repulsionsenergi.

Författarnas tack

Vi vill tacka Raimund Feifel för hans organisation och ledning av detta projekt med alla fantastiska människor som involverats. Tack till Richard Squibb för all hans hjälp och expertis. Våra ödmjukaste tack till Emelie Olsson och Måns Wallner för deras enorma tålamod och för all vägledning. Tack till våra närmaste för deras stöd och uppmuntran.

Vi vill också tacka varandra för vår iver och gränslösa motivation.

Innehåll

1	Introduktion	1
2	Teori	3
2.1	Atomer och molekyler	3
2.1.1	Atomer	3
2.1.2	Molekyler	4
2.1.3	Vibrationer	5
2.2	Fotojonisation	6
2.2.1	Enkeljonisation	6
2.2.2	Dubbeljonisation	7
2.3	Metastabila tillstånd	8
2.4	Metylisotiocyanat	8
2.4.1	Kemiska och fysikaliska egenskaper	9
2.4.2	Geometri och bindningar	9
2.4.3	Identifikation baserad på en enkel ledande konfiguration be- traktelse	10
3	Metod	13
3.1	Experimentell teknik: TOF-PEPEPIPICO	13
3.1.1	Strålningskälla	14
3.1.2	Fotomultiplikator	14
3.1.3	Interaktionsområde	14
3.1.4	Flygtidselektronspektrometer	14
3.1.5	Flygtidsmasspektrometer	16
3.1.6	MCP-detektor	16
4	Dataanalys	19
4.1	Jonkorrigering	19
4.2	Kalibrering	20
4.2.1	Förhållandet mellan flygtid och energi för elektroner	20
4.2.2	Elektronkalibrering med O ₂	21
4.2.3	Förhållandet mellan flygtid och massa över laddning för joner	22
4.2.4	Jonkalibrering	24
5	Resultat & diskussion	27
5.1	Enkeljonisation	27
5.2	Dubbeljonisation	31
5.2.1	Joner i dubbeljoniserat CH ₃ NCS	32

5.2.2	Elektroner i dubbeljoniserat CH_3NCS	36
5.2.3	Dubbeljonisationenergi och Coulombrepulsion	38
6	Slutsats	41
A	Appendix	I
A.1	Kalibrering av elektroner med O_2	I
A.2	Kalibrering av joner med O_2 och CH_3NCS	II

Figurer

2.1	Syreatomens elektronkonfiguration. Elektroner kretsar kring en positivt laddad atomkärna. Bild [12] av Anthony Sebastian, modifierad och licenserad under CC BY-SA 3.0.	4
2.2	Schematisk bild över syremolekylens orbitaler. Två syreatomer förenas och bildar en syremolekyl genom att överlappa deras atomorbitaler och således bilda molekylära orbitaler. Bild [15] av Greg Robson, modifierad och licenserad under CC BY-SA 2.0 UK.	5
2.3	CH ₃ NCS molekylära struktur. (A) Den kemiska strukturen. (B) En tredimensionell avbildning av molekylen [28].	8
2.4	Resonansstrukturer i CH ₃ NCS.	9
2.5	Atomorbitaler och olika typer av bindningar i CH ₃ NCS.	10
3.1	En schematisk bild av uppsättningen i ett TOF-PEPEPIICO. Apparaturen kombinerar en magnetisk flaskspektrometer med en flygtidsmasspektrometer. Ett prov emanerat från en tunn ihålig nål joniseras med elektromagnetisk strålning från den koaxiala pulsade urladdningslampan. Elektroner förs in i flaskspektrometern med ett magnetiskt fält. Joner färdas in i masspektrometer med elektriska pulser. Partiklarna detekteras avslutningsvis av MCP-detektorer. Bild använd med tillåtelse av Andreas Roos [4].	13
3.2	En del av utrustningen som motsvarar elektronspektrometer. Flygröret syns tydligt på bilden.	15
3.3	Magnetiskt flaskliknande fält i elektronspektrometern. Bild använd med tillåtelse av Andreas Roos [4].	15
3.4	Den schematiska dispositionen av utrustningsdelar i masspektrometer. Bilden är en del av figur 3.1 och använd med tillåtelse av Andreas Roos [4].	16
3.5	En illustration av mikrokanalplattor i en MCP-detektor samt en förstörd bild av en kanal med schematiskt detektionsprocess. Plattornas diameter är 40 mm. Bild använd med tillåtelse av Andreas Roos [40].	17

4.1	Spektra över jonernas flygtid mot en arbiträr intensitet i dubbeljoniserat CH_3NCS , med icke-korrigerad data på den positiva y-axeln och korrigerad data på den negativa y-axeln. I (a) syns jonspektrum med toppen för H^+ och i (b) syns jonspektrum med topparna för CH_2NCS^+ och CH_3NCS^+ .	19
4.2	Flygtidsspektra för elektroner från jonisering av O_2 med fotonenergier på 21,22 eV i (a) respektive 40,81 eV i (b). Topparna som motsvarar de kända tillstånden hos enkeljoniserat O_2 listade i tabell 4.1 och de kända tillstånden hos O_2 som joniserats med 40,81 eV är markerade.	22
4.3	Kurvanpassningen för konverteringen från flygtid till kinetisk energi. De svarta punkterna markerar de uppmätta O_2 topparnas flygtid på x-axeln och de relaterade kinetiska energierna på y-axeln.	23
4.4	Dispositionen av variabler i masspektrometern. Jonisationsområdet, eller interaktionsområdet, där molekylen joniseras betecknas med R. Elektronerna accelereras in i flygröret utan ytterligare elektrisk fält, som betecknas med S. Bild återanvänd med tillåtelse av Måns Wallner [43].	23
4.5	Kurvanpassningen för konverteringen från flygtid till massa över laddning med referensvärden av fragment från CH_3NCS . De svarta punkterna markerar uppmätt massa över laddning på x-axeln och de relaterade flygtiderna på y-axeln.	25
5.1	Spektrum över joners flygtid, erhållet för CH_3NCS vid fotonenergin 21,22 eV.	27
5.2	Spektrum över elektroners flygtid, erhållet för CH_3NCS vid fotonenergin 21,22 eV.	28
5.3	Koincidenskarta över enkeljoniserat CH_3NCS med en elektron mot en jon, erhållet vid fotonenergin 21,22 eV. Varje topp på y-axeln motsvarar ett joniserat molekyelfragment samt den joniserade modermolekylen, som uppgår till totalt sju joner relevanta för denna rapport, se tabell 5.1.	29
5.4	Enkeljonisationsspektrum av selekterade jonfragment från CH_3NCS med skalade intensiteter. Erhållet vid fotonenergin 21,22 eV. Data-punkterna representeras av vertikala felstaplar med en längd som motsvarar det statistiska felet.	30
5.5	Jonspektra över joner i dubbeljoniserat CH_3NCS , erhållet vid fotonenergin 40,81 eV.	32
5.6	Koincidenskarta över dubbeljoniserat CH_3NCS sönderdelade jonfragment, med katjoner på vardera axel. Erhållet vid 40,81 eV.	34
5.7	En förstoring av figur 5.6 med fokus på svansen från det metastabila tillståndet.	34
5.8	Elektronpektrum för dubbeljoniserat CH_3NCS , erhållet vid fotonenergin 40,81 eV.	36
5.9	Koincidenskarta över två elektroners flygtider vid dubbeljonisation av CH_3NCS . Erhållet vid fotonenergin 40,81 eV.	37

5.10	Koincidenskarta över två elektroners kinetiska energier vid dubbeljonisation av CH_3NCS . Erhållet vid fotonenergin 40,81 eV.	37
5.11	Dubbeljonisationsenergi i koincidens med den först detekterade jonen, vid 40,81 eV fotonenergi.	38
5.12	Dubbeljonisationsspektrum av masselekterade jonfragment från CH_3NCS , med skalade intensiteter. Erhållet vid fotonenergin 40,81 eV. Data-punkterna representeras av felstaplar med en längd som motsvarar det statistiska felet.	40

1

Introduktion

Under 1800-talet utvecklades spektroskopi med optiska metoder. Tidigt förstods att grundämnen som frigörs från en kemisk förening med hjälp av en flamma emitterar ljus av diskreta och karakteristiska våglängder. Baserat på detta antagande grundade kemisten Robert Wilhelm Bunsen och hans kollega, fysikern Gustav Robert Kirchhoff, spektralanalysen år 1859 [1]. Många grundämnens förekomst kunde nu styrkas med hjälp av deras särpräglade linjespektra. I slutet av 1800-talet blir det alltjämt tydligt att atomens inre struktur skildras av atomemission av ljus.

Fotoelektron-spektroskopins tillkomst under 1960-talet tillät att hela spektra över valenselektronernas energi hos varje positiv molekyljon kan framträda i en och samma mätning, vilket tidigare var omöjligt [2]. Tillsammans med koincidensanalys är fotoelektron-spektroskopi en effektiv metod för att karakterisera flera partiklar som härstammar från samma händelser, exempelvis för processer där dubbeljonisation sker.

Under sina studier mellan år 1907 och 1913 upptäckte J.J. Thomson att joner avböjde i elektrostatiske och magnetiska fält [3]. Det var ursprunget till den moderna masspektrometrin. I denna studie används en flygtidsmasspektrometer (TOF-masspektrometer) (**engelska**: *time-of-flight*). Tekniken som kombinerar TOF-masspektrometri och TOF-elektron-spektrometri i samband med koincidensmätningar kallas för TOF-PEPEPIICO (**engelska**: *time-of-flight photoelectron-photoelectron-photoion-photoion coincidence*). Tekniken gör det möjligt att studera korrelation mellan emitterade elektroner från atomer eller molekyler från ett och samma jonisationstillfälle [4].

I arbetet undersöks enkel- och dubbeljonisation med efterföljande fragmentation av ämnet metylisotiocyanat (CH_3NCS). Det finns få publicerade studier där strukturen hos CH_3NCS undersöks med hjälp av fotojonisation. Eland [5] undersökte molekyler med liknande strukturer, exempelvis isocyansyra (HNCO) i jämförelse med tiocyansyra (HNCS), där ett spektrum av CH_3NCS också inkluderades. Elands studie genomfördes med TOF-elektron-spektrometri med en fotonenergi på 21 eV. Den första jonisationsstoppen hos HNCS upptäcktes vid $10,05 \pm 0,1$ eV. Tokue et al. [6] använde elektroner med energin $7,5 \pm 1,0$ eV för mätning av tröskelenergi för produktion av NCS -radikaler från CH_3NCS -molekyler. I en studie av Gerbaux et al. [7] studerades spektra av joniserade CH_3NCS -molekyler i kvad-

rupolkollisionsceller med flera masspektrometrar i serier. I artikeln finns erhållna fragmenteringsradikaler och deras energier. Hobrock et al. [8] detekterade dubbeljoniserade katjoner ($\text{CH}_3\text{NCS}^{2+}$ och HCNCS^{2+}) samt att jonisationspotentialen hos NCS-radikaler är $0,4 \pm 0,3$ eV. Mätningarna gjordes med gaskromatografimasspektrometri.

Till skillnad från HNCO , som är en tämligen utforskad molekyl [9, 10], är CH_3NCS en molekyl vars joniserade tillstånd utöver enkeljoniserade tillstånd är relativt outforskade.

2

Teori

I detta kapitel ges en kort beskrivning av elektronkonfigurationer, orbitaler och vibrationsrörelser hos atomer och molekyler. Vidare presenteras fotojonisation, metastabila tillstånd och slutligen ges en beskrivning av molekylen metylisotiocyanat.

2.1 Atomer och molekyler

Under slutet av 1800-talet blev det uppenbart att den klassiska fysiken, representerad av Newton och Maxwell, var otillräcklig för att beskriva atomära fenomen [11]. När Max Plancks studie av egenskaperna hos svartkroppsstrålning kom började det som tillsammans med bland annat Einsteins teorier om kvantiserad energi vållade ett paradigmskifte inom fysik.

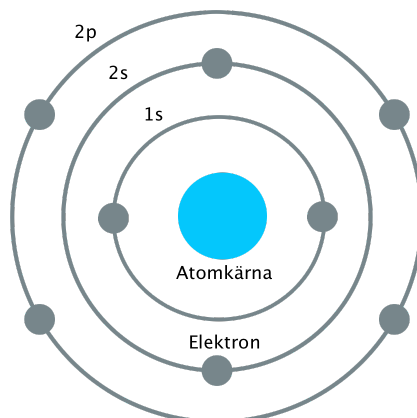
Nils Bohr beskrev år 1913 hur elektroner cirkulerar kring atomkärnan i ett antal stabila orbitaler, som han kallade för stationära tillstånd. Det innebär att atomer endast existerar i vissa tillåtna energinivåer. Bohr postulerade att elektromagnetisk strålning äger rum när en övergång sker mellan tillåtna energinivåer.

2.1.1 Atomer

Ett exempel på en atomstruktur visas i figur 2.1, där syreatomens elektronkonfiguration är avbildad. Elektronskalen betecknas av huvudkvanttalet $n = 1, 2, 3, \dots$ och underskalen av bankvanttalet $l = 0, 1, 2, 3, \dots, n - 1$ där $l = 0$ ger s, $l = 1$ ger p, $l = 2$ ger d och så vidare [13].

Elektronkonfigurationen för exempelvis syreatomen betecknas $1s^2 2s^2 2p^4$ där potensen talar om hur många elektroner det finns i underskalet. Ordningen i elektronkonfigurationen ges av energierna i orbitalerna, från lägst till högst. Elektroner i 1s-orbitalen kallas för innerskalselektroner och är starkast bundna till atomkärnan, vilka därmed kräver högst energi för att avlägsnas i jämförelse med övriga elektroner. I syreatomen kallas elektronerna i 2p-orbitalen för valenselektroner och är svagast bundna till atomkärnan och kräver därför också lägst energi för att avlägsnas.

En kvantmekanisk beskrivning av en atomorbital bygger på en funktion som talar



Figur 2.1: Syreatomens elektronkonfiguration. Elektroner kretsar kring en positivt laddad atomkärna. Bild [12] av Anthony Sebastian, modifierad och licenserad under CC BY-SA 3.0.

om var det är mest sannolikt att finna en elektron i rymden [14]. Elektronens position, eller snarare sannolikhetsamplitud, definieras av dess koordinater i rymden. Orbitaler som är inblandade i bindningen till andra atomer kallas för valensorbitaler.

2.1.2 Molekyler

Strukturen hos molekyler är avsevärt mer komplex än den hos enskilda atomer [11]. När atomer binder till molekyler förblir innerskalelektronerna relativt ostörda kring atomkärnorna medan valenselektronerna omfördelas i molekylen. Laddningsfördelningen hos dessa valenselektroner förser bindningsenergin.

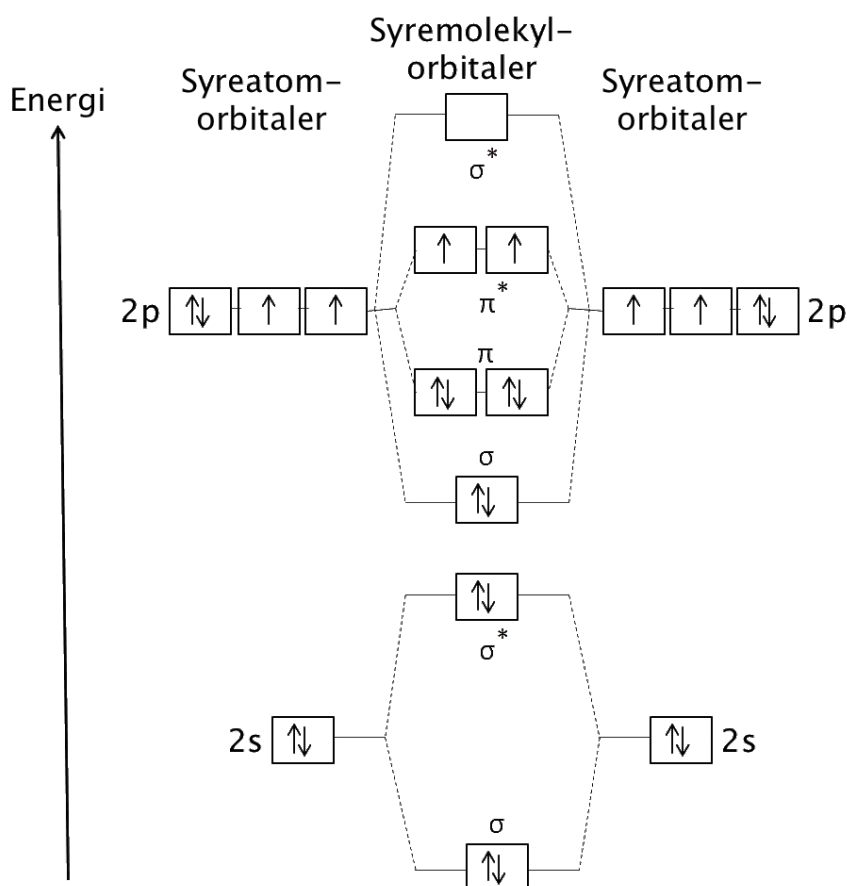
I figur 2.2 visas syremolekylens (O_2) orbitaldiagram. Orbitalerna som är symmetriska omkring molekylaxeln, alltså de som ingår i bindningar, betecknas som σ och de som har ett nodplan genom molekylaxeln betecknas som π [13]. Om orbitalerna har två nodplan är det en δ -orbital. Dessa beteckningar är analoga med de atomära orbitalerna s, p och d, däremot benämns kvanttalet l som λ för molekyler. En upphöjd asterisk anger om orbitalen är antibindande. Pilarna i figuren visar ockuperade spinnorbitaler. Elektronkonfigurationen i O_2 betecknas som

$$(\sigma_{1s})^2(\sigma_{1s}^*)^2(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\sigma_{2p})^2(\pi_{2p})^4(\pi_{2p}^*)^2.$$

Precis som för atomer motsvaras elektronkonfigurationen av vågfunktionen [13]. För molekyler med fler atomer än två, särskilt heteronukleära molekyler, kommer konfigurationen vara ännu mer komplex.

Molekyler (och atomer) kan ha öppna eller slutna skal. Ett öppet skal innebär att systemet har oparade elektroner, alltså ett udda antal elektroner i systemet, vilket leder till orbitaler som är ockuperade var för sig. Slutna skal innebär att

valensorbitalen är helt fylld med elektroner och det tyder på en mycket stabil konfiguration. För varje dubbelt ockuperad orbital hos en molekyl med slutna skal, kan ett band i dess spektrum ses med en jonseringsenergi ekvivalent med den orbitala bindningsenergin [2].



Figur 2.2: Schematisk bild över syremolekylens orbitaler. Två syreatomer förenas och bildar en syremolekyl genom att överlappa deras atomorbitaler och således bilda molekylära orbitaler. Bild [15] av Greg Robson, modifierad och licenserad under CC BY-SA 2.0 UK.

2.1.3 Vibrationer

Precis som för elektroner kan Schrödingerekvationen ställas upp för atomkärnornas rörelse i exempelvis väteatomen [13]. Tillstånd med vågfunktioner erhålls som består av en radial- och vinkeldel, där den radiella delen motsvarar molekylens vibrationsrörelser och vinkeldelen beskriver rotationsrörelser. Det enklaste fallet är för diatomiska molekyler som O_2 , i vilka vibrationsrörelsen består av en periodisk ändring av atomavståndet mellan atomerna. Polyatomiska molekyler, som CH_3NCS , har flera olika sätt att vibrera. Om avståndet mellan atomerna i molekylen ökar, kan det förekomma en separation av olika delar av molekylen.

Vibrationsstruktur kan studeras i samband med övergångar mellan olika vib-

rationsnivåer och även för övergångar mellan elektroniska tillstånd [13]. Breda spektrallinjer i exempelvis ett fotoelektronspektrum av en molekyl indikerar på övergångar mellan elektroniska tillstånd. Dessa breda linjer kallas för en finstruktur och svarar mot övergångar mellan olika energinivåer i molekylen, orsakade av olika närliggande vibrationstillstånd som energiövergångarna kan förekomma på.

2.2 Fotojonisation

Fotojonisation är en process där atomer och molekyler övergår till joner genom växelverkan med fotoner. Sannolikheten för att en jon bildas från en interaktion i ett särskilt rotations- eller vibrationstillstånd ges av tvärsnittet [16].

I sitt arbete med svartkroppsstrålning implicerade Plank, i det så kallade Planck postulatet, att energi utbyts med strålning i multipler av $h\nu$, där h är Plancks konstant och ν är en oscillators frekvens [1]. Det var dock Albert Einstein [17] som föreslog år 1905 att strålning i sig består av energikvanta i form av små energipaket. Det som Einstein beskrev som energikvanta skulle senare benämnas som fotoner [1].

2.2.1 Enkeljonisation

Förklaringen av den *fotoelektriska effekten* följde naturligt efter Einstein propocerat att fotoner transporterar kvantiserad energi. Fenomenet observerades under försök där en metallyta bestrålades med ultraviolett (UV) ljus och emitterade fria elektroner [1]. Dessa elektroner kan frigöras av en enda foton. Fotonen överför sin energi $h\nu$ till en elektron som emitteras från metallen med en kinetisk energi

$$E_{\text{kin}} = \frac{1}{2}m_e v^2, \quad (2.1)$$

där m_e är elektronens massa och v är elektronens hastighet. E_{kin} är lika med skillnaden mellan $h\nu$ och utträdesarbetet W . Processen beskrivs enligt



För fria atomer och molekyler är W ekvivalent med jonisationspotentialen eller jonisationsenergin (E_{jon}), som är den mängd energi som krävs för att frigöra en elektron [1]. Einsteins ekvation för den fotoelektriska effekten kan analogt skrivas i termer av jonisationsenergi,

$$E_{\text{jon}} = h\nu - E_{\text{kin}}. \quad (2.3)$$

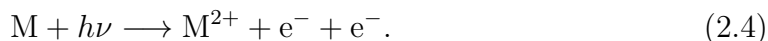
I ett fotoelektronspektrum kan elektronenergier observeras tillsammans med alla elektron- och vibrationstillstånd hos katjonen (positivt laddade joner) som erhålls vid den specifika fotonenergin [2]. Jonisationsenergin i varje jontillstånd motsvarar bindingsenergin hos den emitterade elektronen.

Utvecklingen av joniserande strålningskällor banade vägen för praktiska tekniker som gör det möjligt att observera jonisations- och elektronenergier, dessa strålningskällor är bland annat heliumlampan och röntgenljus [2]. En heliumlampa

(He-lampa) ger strålning med diskreta fotonenergier som till exempel 21,22 eV och 40,81 eV. För de flesta molekyler är den lägre fotonenergin tillräcklig hög för att uppenbara alla valenselektroner i ett fotoelektronspektrum.

2.2.2 Dubbeljonisation

I en direkt enfotondubbeljonisationsprocess emitteras två elektroner samtidigt i formation med en dubbelt laddad jon enligt



Sannolikheten att enkeljonisation sker är generellt mycket större än sannolikheten att dubbeljonisation sker eftersom det är troligare att en enda foton slår ut en elektron, snarare än två elektroner [2]. Om orbitalerna förblir oförändrade efter avlägsnandet av en elektron, är dubbeljonisation som en enstegsprocess förbjuden enligt orbitalmodellen. Trots detta ter sig dubbeljonisation möjligt. Ekvation 2.3 måste anpassas för dubbeljonisationsenergi (DE_{jon}),

$$DE_{\text{jon}} = h\nu - (E_{\text{kin1}} + E_{\text{kin2}}), \quad (2.5)$$

där E_{kin1} och E_{kin2} betecknar uppmätta kinetiska energier för de två elektronerna. För att ekvation 2.5 ska vara tillämpbar måste båda elektronerna komma från samma dubbeljonisationshändelse. Elektronerna kan dela den befintliga energin arbiträrt mellan sig när en ensam foton växelverkar med en ensam molekyl i varje händelse [2]. Eftersom flygtiden av elektroner mäts så sägs elektronpar med en tidskorrelation vara i *koincidens* med varandra. Elektronpar födda från en jonisationshändelse kan identifieras som dubbeljonisation.

Ett värdefullt empiriskt samband, ekvation 2.6, kan användas för att bestämma den lägsta dubbeljonisationsenergin med kända lägsta enkeljonisationsenergin [18].

$$DE_{\text{jon}} = 2,2 \cdot E_{\text{jon}} + \frac{11,5}{r_{vv}} \quad (2.6)$$

E_{jon} är enkeljonisationsenergin och $\frac{11,5}{r_{vv}}$ härstammar från Coulombväxelverkan mellan två valenshål där r_{vv} [Å] representerar det intermolekylära avståndet i valensorbitaler. Sambandet gör det möjligt att bestämma avståndet mellan elektronerna som slås ur molekylen vid jonisation.

Repulsionsenergin för de två vakanser som bildas i elektronskalet vid dubbeljonisation kan beräknas med hjälp av enkel- och dubbeljonisationsenergierna. Den ges av,

$$E_R = DE_{\text{jon}} - (E_{\text{jon}} + E_{k\text{jon}}), \quad (2.7)$$

där E_R är repulsionsenergin, DE_{jon} är dubbeljonisationsenergin och E_{jon} och $E_{k\text{jon}}$ är enkeljonisationsenergierna. I formeln representerar k den andra av två summerade enkeljonisationer och kan tilldelas värden från 1 och uppåt, till sist synlig enkeljonisationstopp i ett fotoelektronspektrum. Bara två enkeljonisationstoppar summeras per beräkning.

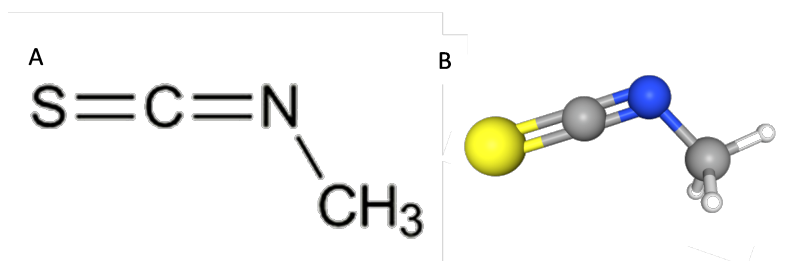
2.3 Metastabila tillstånd

I atomer och molekyler kan det finnas metastabila tillstånd som karakteriseras av en relativ lång livstid. Inom atomer och molekyler är metastabila tillstånd exciterade tillstånd som är instabila under processer som dissociering och jonisation. Dessa tillstånd kan inte sönderfalla lätt på grund av urvalsregler, nämligen dipolstrålning, men också på grund av utseendet av den potentiella energin [19, 20]. Som ett resultat av händelsen påverkas livslängden på det metastabila tillståndet och det blir lägre [3]. I en molekyl kan också laddningöverföringseffekter bidra till uppkomsten av metastabila tillstånd. [21].

2.4 Metylisotiocyanat

Metylisotiocyanat (CH_3NCS), eller MITC, är en primär miljönedbrytningsprodukt av flera rökmedel som används för att bekämpa ogräs, patogener, nematoder, jordsvampar och insekter i jordbruk [22, 23]. För människor är CH_3NCS hälsovådlig. Den orsakar lungödem och påverkar ögon, mage, lever och hud. Den toxikologiska tröskeln är $1,5 \mu\text{g/kg}$ kroppsvikt per dag (klass III enligt Cramer klassificeringen) [24]. CH_3NCS brukas dessutom som anti-jäsningsmedel i viner [25] och som träskyddsmedel [26]. Isotiocyanater provas även som ett substitut för antibiotika [27].

Den kemiska strukturen hos molekylen visas i figur 2.3. Molekylen innehåller en



Figur 2.3: CH_3NCS molekylära struktur. (A) Den kemiska strukturen. (B) En tredimensionell avbildning av molekylen [28].

metylgrupp som förbinds genom en enkelbindning med den funktionella gruppen isotiocyanat (NCS), som har dubbelbindningar mellan alla atomer. Metylgruppen CH_3 är svagast bunden i molekylen och kan rotera fritt med utformning av rotationsisomerer. CH_3NCS har fjorton stycken strukturisomerer. Metyltiocyanat ($\text{CH}_3\text{—SCN}$ och merkaptoacetonitril $\text{HS—CH}_2\text{—CN}$) är de mest termodynamiskt stabila. I molekylblandningen har de mest stadiga isomerer 85 kJ/mol lägre energi än övriga isermolekyler [29].

Molekylens struktur är viktigt att känna till för att kunna identifiera ämnet och dess biprodukter i livsmedel samt avslöja mängden föroreningar i miljön. Denna studie är inriktad på undersökning av CH_3NCS jonisationsspektrum. Undersök-

ningar av jonisationsenergi hos elektroner och joner är viktiga för studier av molekyler med liknande konfiguration. Dessutom bidrar det till en fördjupad förståelse av jonisationsprocesser.

2.4.1 Kemiska och fysikaliska egenskaper

I studien analyseras den atomära uppbyggnaden av CH_3NCS enligt varje atoms nominella massa. I tabell 2.1 finns atomernas grundläggande egenskaper. CH_3NCS är fast vid rumstemperatur i form av färglösa kristaller, men sublimerar direkt till en gas [28]. Dess kokpunkt är vid 119°C i atmosfäriskt tryck och smältpunkt vid 36°C . Molekylen är hygroskopisk.

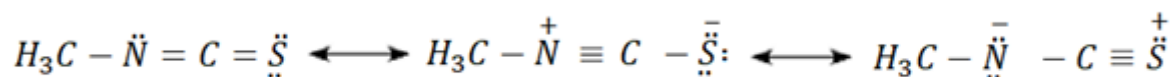
Tabell 2.1: Fundamentala egenskaper hos atomer i CH_3NCS [30].

Kemisk symbol	Nominell massa [g/mol]	Elektro-negativitet [a.u.]	Elektron-konfiguration	Mest förekommande isotoper (naturlig förekomst i procent)
H	1,0079	2,2	$1s^1$	$^1\text{H}(99,9)$, $^2\text{H}(0,015)$
C	12,01	2,6	$[\text{He}]2s^22p^2$	$^{12}\text{C}(98,9)$, $^{13}\text{C}(1,1)$
N	14,01	3,0	$[\text{He}]2s^22p^3$	$^{14}\text{N}(99,63)$, $^{15}\text{N}(0,37)$
S	32,06	2,6	$[\text{Ne}]3s^23p^4$	$^{32}\text{S}(95,02)$, $^{33}\text{S}(0,75)$, $^{34}\text{S}(4,21)$

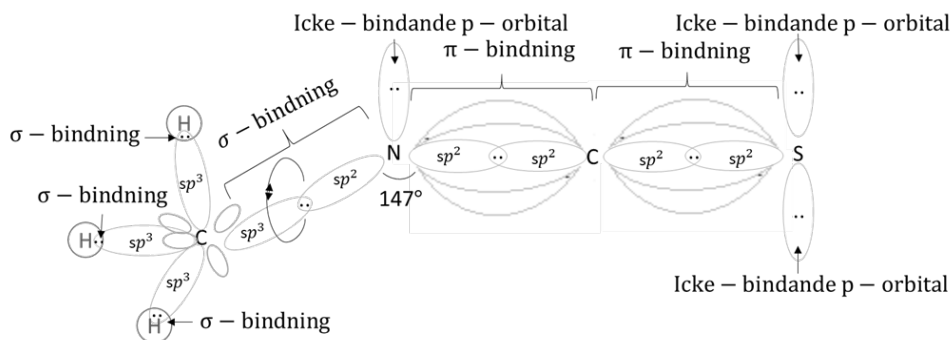
2.4.2 Geometri och bindningar

Strukturen av CH_3NCS kan betraktas i två delar: metylgruppen som har C_{3V} -symmetri och den funktionella gruppen som har linjär struktur [31]. C_{3V} -symmetri innebär att gruppen, enligt de symmetriska egenskaperna hos strukturen, kan rotera 120° och 240° runt C-atomen [30]. Enligt Durig et al. [32] har CH_3NCS en krökning på 147° i $\text{C} - \text{N} = \text{C}$.

Isotiocyanatgruppen (NCS) har dubbelbindningar mellan varje atom och kan anses ha en styv linjär struktur. I molekyluppbyggnaden däremot finns det möjlighet för resonans. CH_3NCS resonansstrukturer visas i figur 2.4. Bindningarna mellan varje atom i molekylen är polär kovalenta, vilka representeras av atomorbitaler. I figur 2.5 syns CH_3NCS atomorbitaler och bindningar enligt molekylorbitalteorin. Enligt tabell 2.1 har H-atomer en s-orbital som är sfärisk utformad.



Figur 2.4: Resonansstrukturer i CH_3NCS .



Figur 2.5: Atomorbitaler och olika typer av bindningar i CH_3NCS .

C, N och S består av en s-orbital och tre p-orbitaler. En p-orbital har två lobar som ligger på vardera sidan av atomkärnan. Synergien mellan olika slags orbitaler i en bindning skapar hybridorbitaler med samma form och energi.

Bindningar i $\text{C}-\text{H}$ och CH_3-NCS är σ -bindningar. Bindningen i $\text{C}-\text{H}$ består av s- och sp^3 -hybridorbitaler och bindningen i CH_3-NCS bildas av sp^3 - och sp^2 -hybridorbitaler. Dubbelbindningar $\text{N}=\text{C}$ och $\text{C}=\text{S}$ är π -bindningar. De skapas av sp^2 -hybridorbitaler [33].

2.4.3 Identifikation baserad på en enkel ledande konfiguration betraktelse

Tabell 2.2: Jonisationsenergin hos toppar i elektronspektrum enligt Eland et al., erhållet vid 21 eV fotonenergi. [5]

Molekyl	Jonisationsenergi [eV]	Identifikation baserad på en enkel ledande konfiguration betraktelse.
HNCS	$10,05 \pm 0,1$	Elektroner från icke-bindande p-orbital av S-atom.
HNCS	$10,35 \pm 0,1$	Elektroner från icke-bindande p-orbital av N-atom.
HNCS	$13,33 \pm 0,3$	Elektroner från σ - eller p-orbitaler i π -bindningar, $\text{N}=\text{C}$, $\text{C}=\text{S}$.
CH_3NCS	14-18	Ytterligare toppar från CH_3-N σ -bindning.

Eland [5] beskrev elektronspektrum av olika fotojoniserade molekyler samt av CH_3NCS vid fotonenergin 21 eV. Tabell 2.2 innehåller en relevant sammanfattning av resultatet från artikeln. Spektrat av CH_3NCS skiljer sig från HNCS eftersom två extra toppar syns mellan 14 och 18 eV, vilket motsvarar brytningen av bindningen i $\text{CH}_3\text{—N}$. Topparna kan också få lägre jonisationsenergi på grund av närvaron av metylgruppen CH_3 . Mönstret representeras av skarpa enstaka jonisationstoppar följt av svaga oscillationer för motsvarande vibrationstillstånd [5].

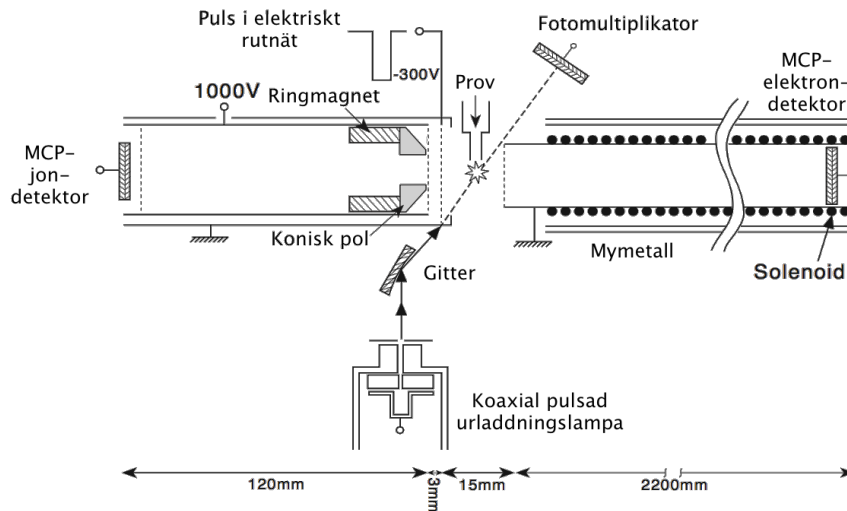
3

Metod

Nedan följer en beskrivning av experimentuppställningen, de centrala komponenterna i utrustningen och tillvägagångssättet för att detektera elektroner och positivt laddade joner i CH_3NCS .

3.1 Experimentell teknik: TOF-PEPEPIICO

I denna studie används Flygtid-Fotoelektron-Jon-Fotoelektron-Jon- koincidensspektroskopi (TOF-PEPEPIICO), där positivt laddade joner och elektroner detekteras samtidigt. Elektroners flygtid översätts till kinetisk energi och joners flygtid till massa över laddning. En schematisk bild och en kort beskrivning av de mest konceptviktiga delarna i tekniken syns i figur 3.1. Dessa delar redogörs mer utförligt i följande sektioner.



Figur 3.1: En schematisk bild av uppsättningen i ett TOF-PEPEPIICO. Apparaturen kombinerar en magnetisk flaskspektrometer med en flygtidsmasspektrometer. Ett prov emanerat från en tunn ihålig nål joniseras med elektromagnetisk strålning från den koaxiala pulshade urladdningslampan. Elektroner förs in i flaskspektrometern med ett magnetiskt fält. Joner färdas in i masspektrometer med elektriska pulser. Partiklarna detekteras avslutningsvis av MCP-detektorer. Bild använd med tillåtelse av Andreas Roos [4].

3.1.1 Strålningskälla

Initialt joniseras ett ämne i gastillstånd med elektromagnetisk strålning från en pulserande urladdningslampa. Under studien joniseras CH_3NCS -molekyler av fotoner från de karakteristiska spektrallinjerna i helium. Lampan avger pulser av ljus med en repetitionsfrekvens på 2 kHz. Experimenten genomförs med en fotonenergi på 21,22 eV (584,3 Å) och 40,81 eV (303,8 Å). En specifik våglängd väljs med hjälp av en monokromator. Den valda strålningen förs till en interaktionskammare genom reflektion i en spegel [34].

Flygtiden är tidsperioden som krävs för en partikel att passera sträckan från interaktionskammaren till detektorn. Starttid för flygtidsmätning för joner och elektroner är detektion av ljuspulsen i fotomultiplikatorn.

3.1.2 Fotomultiplikator

En fotomultiplikator används i studien för detektion av elektromagnetisk strålning efter växelverkan med ett prov. När fotoner når en ljuskänslig fotokatod extraheras fotoelektroner. De träffar dinoder och initierar sekundär elektronemission med flera elektroner per träff. Processen upprepas flera gånger. Det leder till en förstärkt signal i form av en elektrisk puls som bearbetas av ett dataprogram [35].

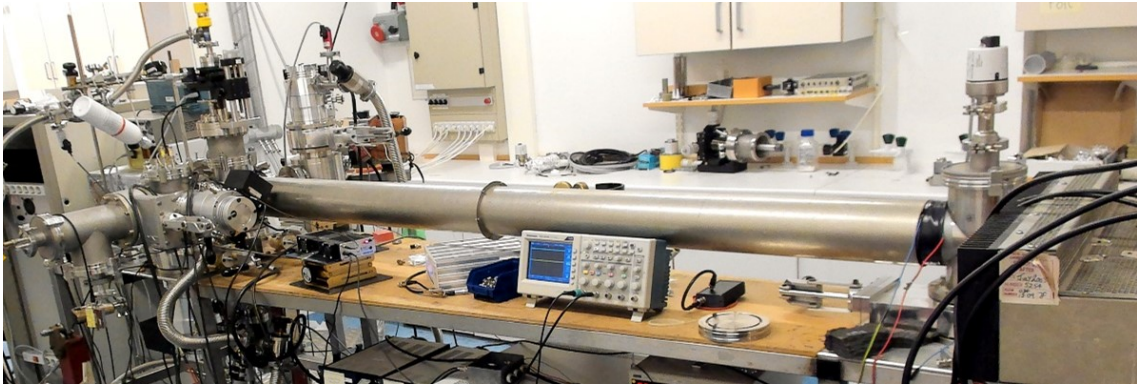
3.1.3 Interaktionsområde

CH_3NCS i gasform införs i interaktionskammaren genom en ihålig nål, där molekylerna träffas av fotoner och joniseras. CH_3NCS -molekyler är fasta vid rumstemperatur, men har ett ångtryck på ungefär 28 mbar, så den lilla mängd prov som kontinuerligt avdunstar i gasfasen kan användas direkt för experimentet.

Provflödet, den elektromagnetiska strålningen och det magnetiska och elektriska fältet är vinkelräta mot varandra. Experimenten genomförs i vakuum för att utesluta reaktioner med föroreningar. I processen skapas både elektroner och katjonradikaler. Eftersom elektroner har mycket mindre massa än joner kan de separeras och detekteras var för sig. Det är alltså möjligt att använda en elektronspektrometer för elektroner och en masspektrometer för joner. Elektronerna påverkas av ett kontinuerligt magnetiskt fält vilket har en obetydande effekt på katjonerna och kan försummas i beräkningar. Istället förs joner in i masspektrometersröret med en elektrisk puls.

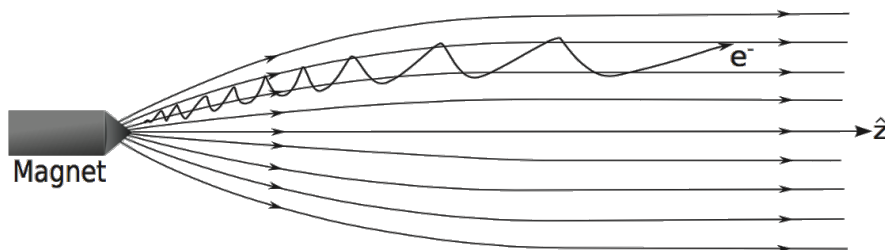
3.1.4 Flygtidselektronspektrometer

Elektronspektrometri är en teknik som grundar sig på detektion av den kinetiska energifördelningen hos elektroner i form av flygtid som emitteras efter fotojonisering. I figur 3.2 presenteras delar av utrustningen som motsvarar elektronspektrometer. Flygröret är 2,2 m långt och har ett pålagt magnetfält.



Figur 3.2: En del av utrustningen som motsvarar elektronspektrometer. Flygröret syns tydligt på bilden.

Från interaktionskammaren accelereras elektroner in i ett flygrör under påverkan av Lorentzkraft. Röret isoleras från jordens magnetfält med hjälp av en μ -metall. En permanent konformad ihålig ringmagnet och en solenoid skapar ett axiellt symmetriskt homogent magnetfält med en flaskliknande form. Dispositionen av fältet illustreras i figur 3.3. Fältet av den koniska magneten är 0,5 T. Elektroner färdas i banor i röret. Banornas fördelning i röret är analogt med skillnader i ursprunglig energi [36].



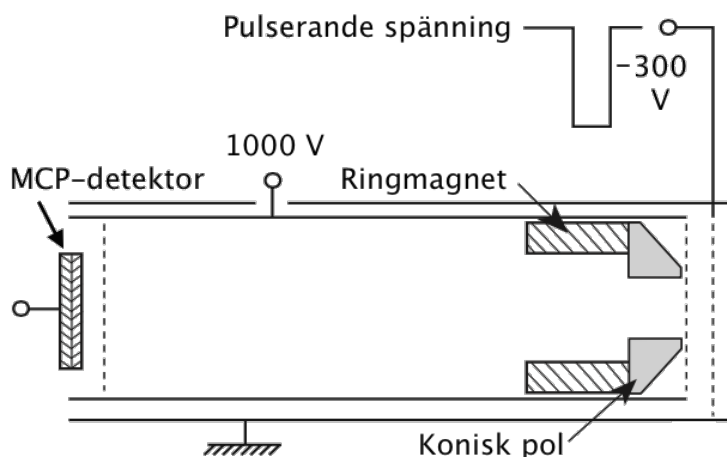
Figur 3.3: Magnetiskt flaskliknande fält i elektronspektrometern. Bild använd med tillåtelse av Andreas Roos [4].

På grund av utspridning av det magnetiska flaskliknande fältet i röret är uppsamlingsvinkeln av elektronspektrometern 4π [4]. Det breda uppsamlingsområdet gör det möjligt att detektera flera elektroner samtidigt med stor kinetisk energivariation.

I slutet av flygröret placeras mikrokanalplattor (MCP) (*engelska: microchannel plate*) som registrerar elektronernas flygtid i relation till ljuspulsen. Det kallas för en MCP-detektor.

3.1.5 Flygtidsmasspektrometer

Flygtidsmasspektrometri är en teknik som detekterar laddade atomer och molekyler. Jonerna identifieras enligt förhållandet massa över laddning (u/e).



Figur 3.4: Den schematiska dispositionen av utrustningsdelar i masspektrometer. Bilden är en del av figur 3.1 och använd med tillåtelse av Andreas Roos [4].

Teknikens grundläggande princip är att joner med samma kinetisk energi, men skilda massor, färdas genom flygröret med olika hastigheter. De lättaste katjonerna detekteras först, sedan kommer de tyngre katjonerna. Minskad upplösning beror på partiklarnas spridda placering i kammaren, vilket ger olikheter i de ursprungliga kinetiska energier [37].

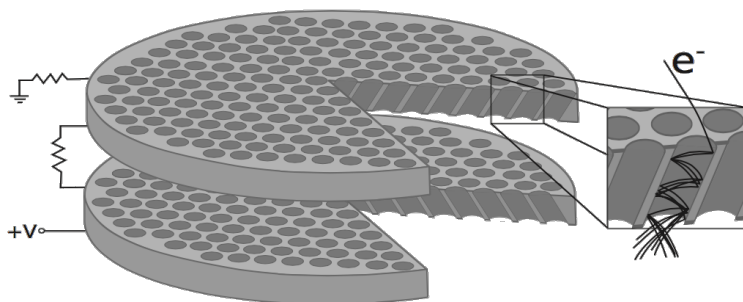
I figur 3.4 illustreras de viktigaste delarna av spektrometern. Joner i interaktionskammaren joniseras med elektromagnetisk strålning och i synk accelereras de av en högspänningspuls som går genom ett elektriskt rutnät och får en svag knuff av extra acceleration från en ringmagnet. Sträckan i röret passerar de utan ytterligare fält. Katjonerna spåras av MCP-detektorn [38].

I experimentet används pulser med en spänning på 300 V för att extrahera katjoner, som periodiskt slås på och av. Den totala spänningen för hela röret är 1000 V. Styrkan hos de elektriska pulserna är mycket högre än styrkan hos det magnetiska fältet, så för joner kan det magnetiska fältet försummas. Flygtiden beror således endast på spänningen över partiklarna. Längden av flygröret utan ytterligare accelerationsfält är 120 mm lång [4].

3.1.6 MCP-detektor

Detektion av joner och elektroner utförs med mikrokanalplattor. De syns i figur 3.5. Jondetektorn består av två mikrokanalplattor och elektrondetektorn har tre mikrokanalplattor. De har en diameter på 40 mm. Materialet har halvledande egenskaper och framkallar sekundär emission av elektroner varje gång en partikel

kolliderar med en vägg. Påfyllning av elektroner i väggarna sker från en extern spänningskälla. På så sätt skapas elektronmultiplikatorer inom kanalen som förstärker signalen från varje partikelträff. Kanalväggarna i den första skivan har 8° vinkel mot ingångsytan. I andra plattan har kanalerna en vinkel på 15° . Förändringen i riktningen gör det möjligt för joner att övergå barriären mellan plattorna. Två plattor med mellanrum eliminerar effekten av mättad laddningstäthet och bidrar till starkare signaler, dock sänker mellanrummet upplösningen [39].



Figur 3.5: En illustration av mikrokanalplattor i en MCP-detektor samt en förstörd bild av en kanal med schematiskt detektionsprocess. Plattornas diameter är 40 mm. Bild använd med tillåtelse av Andreas Roos [40].

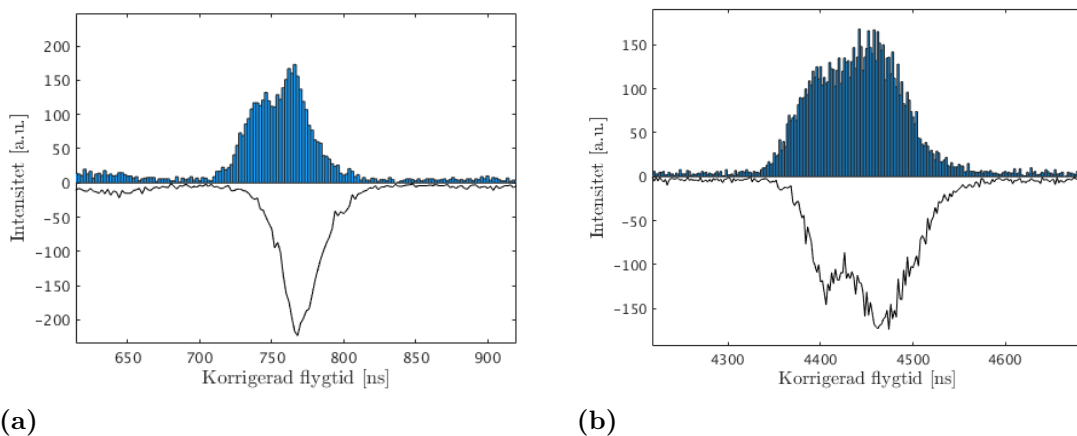
Endast substanser som kommer in i en kanal detekteras. Alltså bestäms detektionsgränsen av förhållandet mellan öppna och stödjande ytor. Denna typ av detektorer har en detektionsgräns mellan 50 och 60 procent [41]. Joner från provet kan också reagera med materialet som finns mellan kanalerna och ett antal sekundära elektroner kan joniseras. Det bidrar till felkällor vid detektion av elektron-spektrum [42]. Kinetiska energin hos de störande elektronerna är obestämd och beror på insatser i materialet av plattorna. Brussignalen i spektra måste vara jämnt fördelad över hela detektionsområdet.

4

Dataanalys

Den experimentellt erhållna datan har i denna rapport bearbetats i programvaran *MATLAB*. Ett första nödvändigt steg för dataanalysen är en korrigering av jonernas flygtid och vidare en översättning av experimentella värden till enheter som gör det enklare att jämföra resultatet med andra experiment.

4.1 Jonkorrigering



Figur 4.1: Spektra över jonernas flygtid mot en arbiträr intensitet i dubbeljoniserat CH_3NCS , med icke-korrigerad data på den positiva y-axeln och korrigerad data på den negativa y-axeln. I (a) syns jonspektrum med toppen för H^+ och i (b) syns jonspektrum med topparna för CH_2NCS^+ och CH_3NCS^+ .

Jonernas flygtid i datan från utförda mätningar behöver korrigeras på grund av att urladdningen i He-lampan fluktuerade över tid. Fluktuationerna i lampan orsakade att toppar för vissa tidssegment i datan blev förskjutna relativt andra tidssegment, till exempel får H^+ i jonspektret för dubbeljoniserat CH_3NCS en dubbeltopp istället för en enkelttopp. Datat korrigeras genom att splittra datan av jonernas flygtid i små segment och ta tidsmedelvärdet av två intilliggande segment i topparna H^+ , CH_2NCS^+ och CH_3NCS^+ , var för sig. Till exempel, om den icke-

korrigerade datan har två intilliggande segment med flygtider på 20 respektive 25 ns i en jontopp, får den korrigerade datan ett segment med flygtiden 22,5 ns. Hela spektrat korrigeras därefter med medelvärdet av korrigeringen för H^+ och CH_3NCS^+ .

Resultatet från jonkorrigeringen syns i figur 4.1. I figur 4.1a syns att H^+ -toppen får en enkeltopp istället för en dubbeltopp och i figur 4.1b har topparna CH_2NCS^+ och CH_3NCS^+ fått en större separering i form av en dubbeltopp, vilket gör det enklare att urskilja dem i senare spektrum och koincidenskartor.

4.2 Kalibrering

För att utföra en dataanalys krävs en konvertering från den experimentella enheten flygtid till en enhet som kan relateras till andra studier, till exempel joniseringsenergi i elektronvolt (eV) och massa över laddning (u/e) för joner.

4.2.1 Förhållandet mellan flygtid och energi för elektroner

Elektronens flygtid är associerad med dess kinetiska energi i flygröret. Den kinetiska energin E_{kin} kan beskrivas som

$$E_{\text{kin}} = \frac{m_e v_e^2}{2} + E_0, \quad (4.1)$$

där m_e är elektronens massa, v_e är dess hastighet och E_0 är en korrigering för det svaga elektriska fältet som placeras över interaktionsområdet för att fånga upp elektroner med en energi nära noll. Flygtiden t bestäms av sträckan d över hastigheten v_e enligt

$$t = \frac{d}{v_e}, \quad (4.2)$$

och hastigheten enligt

$$v_e = \frac{d}{t}. \quad (4.3)$$

De elektroniska komponenterna involverade i experimentuppställningen ger förseningar i detektionen, eftersom det tar tid för signalen att färdas genom komponenterna [38]. Det kommer alltså finnas en avvikelse mot faktiska flygtider, vilket betecknas som t_0 . Den totala tiden ges således av $t - t_0$. Insättning av den förskjutna tiden tillsammans med ekvation 4.2 och 4.3 i ekvation 4.1 ger

$$E_{\text{kin}} = \frac{m_e d^2}{2(t - t_0)^2} + E_0, \quad (4.4)$$

där $m_e d^2/2$ bakas ihop till en konstant,

$$D^2 = \frac{m_e d^2}{2}. \quad (4.5)$$

Den resulterade formeln för omvandling från flygtid till kinetisk energi är följaktligen

$$E_{\text{kin}} = \frac{D^2}{(t - t_0)^2} + E_0. \quad (4.6)$$

Parametrarna D , t_0 och E_0 är konstanter som bestäms genom kalibrering mot ett känt ämne. De förblir konstanta givet en fixerad experimentuppställning.

4.2.2 Elektronkalibrering med O_2

Kalibreringen påbörjas genom mätningar av atomer eller molekyler som genererar spektrum med karakteristiska toppar med välbeskrivna elektronenergier [2]. I denna rapport används O_2 , som har flera välkända joniseringsenergier, se tabell 4.1. För att jonisera O_2 används fotonenergier på 21,22 eV och 40,81 eV. Vid 40,81 eV får elektronerna mer kinetisk energi vilket ger en större räckvidd på kalibreringen om båda fotonenergierna används. Dessa specifika fotonenergier används för att He-lampan som används som strålningskälla har de karakteristiska atomemissionslinjerna $\text{HeI}\alpha$ och $\text{HeII}\alpha$ vid 21,22 eV respektive 40,81 eV.

När parametrarna D , t_0 och E_0 har bestämts används ekvation 4.6 för att konvertera elektronernas flygtid till kinetisk energi. I figur 4.2a syns syrespektrumet

Tabell 4.1: Tabell över joniseringsenergier hos tillstånd som kan detekteras i O_2 som används vid kalibrering med fotonenergin 21,22 eV [2].

Tillstånd	Joniseringsenergi [eV]
$\text{X}^2\Pi_g$	12,544
	12,767
$\text{b}^4\Sigma_g^-$	18,315
	18,454
$\text{B}^2\Sigma_g^-$	20,296
	20,433
	20,563
	20,690
	20,812

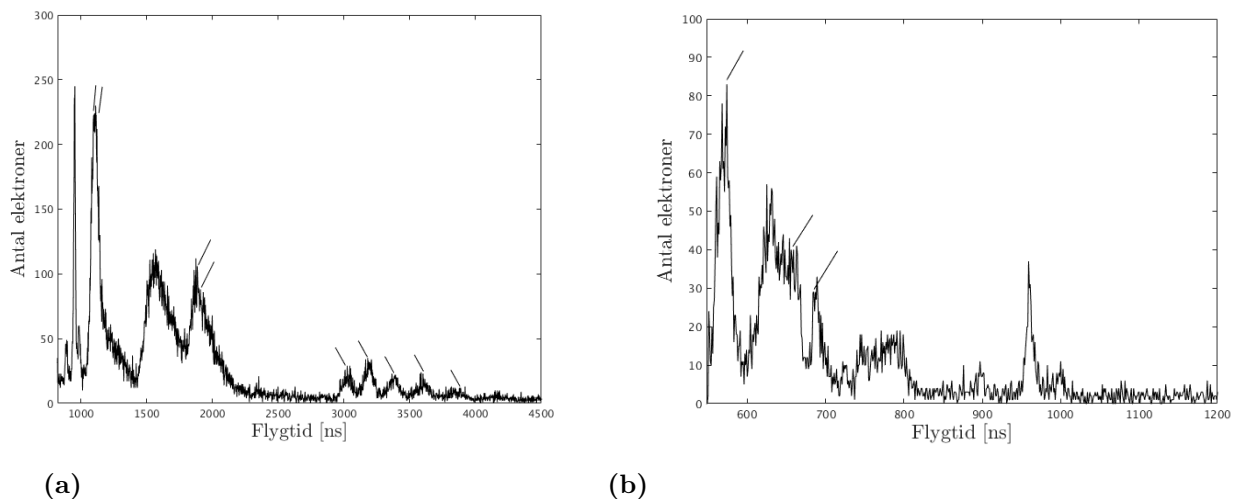
erhållet vid fotonenergin 21,22 eV. De markerade topparna representerar tillstånden listade i tabell 4.1. I figur 4.2b syns syrespektrumet erhållet vid fotonenergin 40,81 eV som också används vid kalibrering. Elektronerna får vid den högre fotonenergin en högre kinetisk energi och anländer därför mer tätt inpå varandra. De markerade topparna representerar samma tillstånd som för enkeljonisering. Dessa toppar ligger vid joniseringsenergierna 20,369 eV, 18,123 eV och 12,237 eV.

Med hjälp av de kända joniseringsenergierna hos O_2 och tillhörande flygtider kurvanpassas topparna med hjälp av det inbyggda verktyget för kurvanpassning *cftool* (**engelska**: *curve fitting tool*) i MATLAB. Kurvanpassningen sker med ekva-

Tabell 4.2: Tabell över erhållna kalibreringsparametrar från en funktionsanpassning av ekvation 4.6 för enkeljoniserat O_2 . Experimentuppställningen skiljde sig något mellan mätningar med fotonenergierna 21,22 och 40,81 eV för CH_3NCS , därför fås två olika kalibreringsparametrar för enkel- respektive dubbeljoniserat CH_3NCS .

Datauppsättning (fotonenergi [eV])	Kalibreringsämne (fotonenergi [eV])	D	E_0 [eV]	t_0 [ns]
CH_3NCS (21,22)	O_2 (21,22)	3744	-0,4294	-96,64
CH_3NCS (40,81)	O_2 (21,22 och 40,81)	3576	-0,3933	-90,98

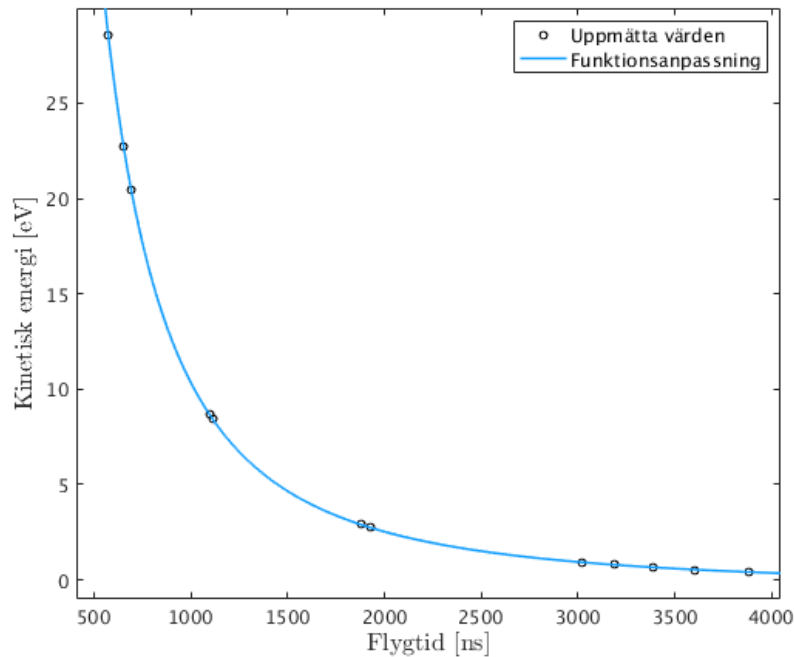
tion 4.6 och syns i figur 4.3. De två erhållna kalibreringsparametrarna är listade i tabell 4.2.



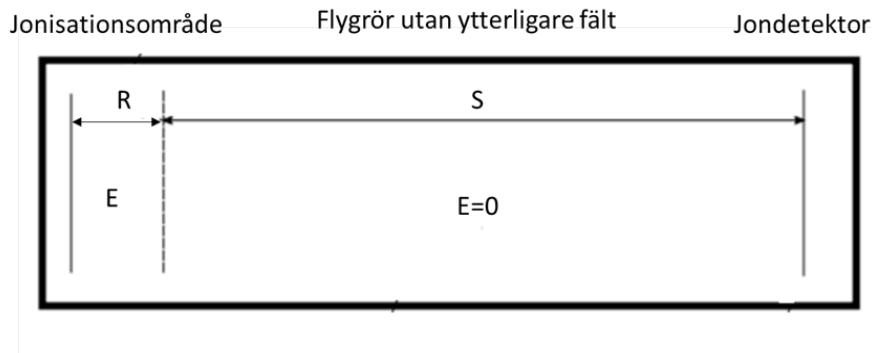
Figur 4.2: Flygtidsspektra för elektroner från jonisering av O_2 med fotonenergier på 21,22 eV i (a) respektive 40,81 eV i (b). Topparna som motsvarar de kända tillstånden hos enkeljoniserat O_2 listade i tabell 4.1 och de kända tillstånden hos O_2 som joniserats med 40,81 eV är markerade.

4.2.3 Förhållandet mellan flygtid och massa över laddning för joner

Jonerna som bildas vid jonisering accelereras av ett elektrisk fält. Det enklaste fallet med endast ett accelerationsfält visas schematiskt i figur 4.4, där masspektrometern avbildas med beteckningar för olika områden i anordningen.



Figur 4.3: Kurvanpassningen för konverteringen från flygtid till kinetisk energi. De svarta punkterna markerar de uppmätta O_2 topparnas flygtid på x-axeln och de relaterade kinetiska energierna på y-axeln.



Figur 4.4: Dispositionen av variabler i masspektrometern. Jonisationsområdet, eller interaktionsområdet, där molekylen joniseras betecknas med R . Elektronerna accelereras in i flygröret utan ytterligare elektrisk fält, som betecknas med S . Bild återanvänd med tillåtelse av Måns Wallner [43].

När jonerna lämnar interaktionsområdet och når området utan ytterligare fält kan energin de accelererats med i det elektriska fältet konverteras till kinetisk energi [44]. I det enkla fallet med ett accelerationsfält (i experimentuppställningen finns två) så ges den totala flygtiden T av

$$T = T_R + T_S, \quad (4.7)$$

där T_R är tiden det tar att flyga genom accelerationsfältet med längden R , och T_S är tiden det tar att flyga genom det fältfria driftområdet med längden S . Om all

initial kinetisk energi och all initial hastighet försummas kan accelerationen från det elektriska fältet beskrivas med hjälp av Lorentzkraften,

$$F = ma = qE \iff a = \frac{qE}{m}, \quad (4.8)$$

där q är den elektriska laddningen, E är det elektriska fältet, a är accelerationsfältet och m är jonens massa. Jonens kinetiska energi ges då av sambandet

$$U = \frac{mv^2}{2} = RqE \iff v = \sqrt{\frac{RqE}{2m}}, \quad (4.9)$$

där v är jonens hastighet. Den uppnådda hastigheten i accelerationsfältet kan skrivas antingen uttryckt i T_R eller T_S ,

$$v_f = aT_R = \frac{S}{T_S}, \quad (4.10)$$

där v_f är sluthastigheten. Insättning av ekvation 4.8 och 4.9 i ekvation 4.10 resulterar i

$$T_R = \sqrt{\frac{RqE}{2m}} \frac{2}{qE} = \sqrt{\frac{Rm}{2qE}}, \quad (4.11)$$

och

$$T_S = S \sqrt{\frac{2m}{RqE}}. \quad (4.12)$$

I både ekvation 4.11 och 4.12 består uttrycken av en konstant, som med hjälp av ekvation 4.7 kan summeras och tillsammans kallas för A , som är multiplicerad med $\sqrt{m/q}$. Uttrycket kan därmed reduceras till

$$T = A \sqrt{\frac{m}{q}} + T_0, \quad (4.13)$$

där T_0 adderas på grund av avvikelser i flygtid som ett resultat av fördröjningar i kablar och elektriska kretsar. Parametrarna A och T_0 bestäms genom kalibreringen av joner. De kalibreras enligt beskrivningen i sektion 4.2.4. I experimentet används två accelerationsfält istället för det enkla fall som beskrivs ovan. Flygtiderna i fältuppställningen med två accelerationsfält har samma relation som i det enkla fallet. Den stora fördelen är möjligheten att optimera upplösningen genom att ställa in fältstyrkorna [45]. Om den initiala energin som försummas i härledningen ovan inkluderas, läggs ytterligare en term till i ekvation 4.13.

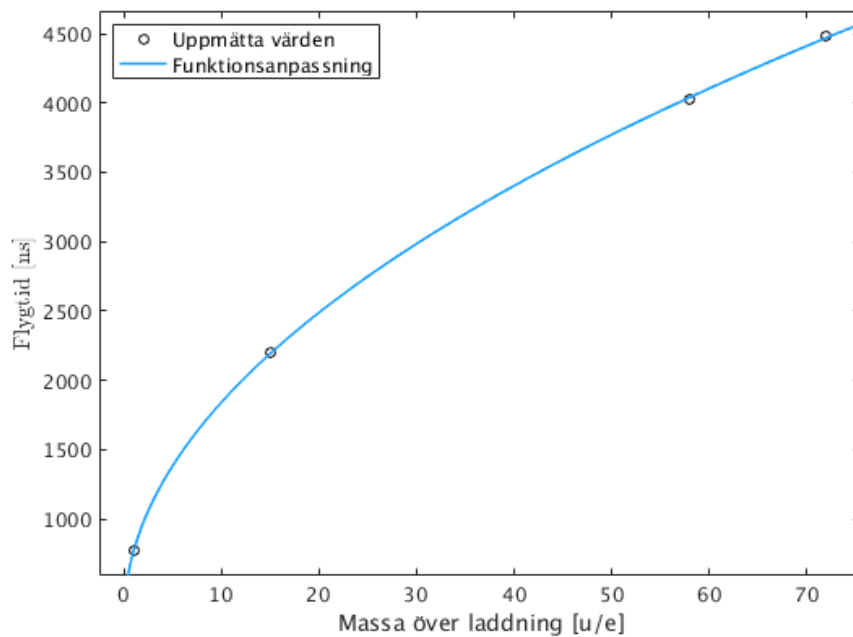
4.2.4 Jonkalibrering

Precis som för fallet med elektroner i sektion 4.2.2, är jonernas flygtid experimentspecifika och kräver en kalibrering. I kalibreringen bestäms parametrarna A och T_0 i ekvation 4.13. För detta används joner i enkeljoniserat O_2 för 21,22 eV datauppsättningen och enkeljoniserat CH_3NCS för 40,81 eV datauppsättningen, eftersom jonernas flygtid har korrigerats. Flygtider för referensjoner med motsvarande nominella massor presenteras i tabell 4.3.

När parametrarna A och T_0 har bestämts med hjälp av *cftool* i MATLAB, används ekvation 4.13 för att konvertera jonernas flygtid till massa över laddning. De erhållna kalibreringsparametrarna syns i tabell 4.4. Funktionsanpassningen för konverteringen från flygtid till massa över laddning med hjälp av referensvärden för CH_3NCS visas i figur 4.5.

Tabell 4.3: Tabell över observerade toppar i O_2 och CH_3NCS , med motsvarande jon, massa och flygtid. N_2^+ härstammar inte från O_2 -provet, utan från luft som kontaminerat systemet.

Ämne (fotonenergi [eV])	Jon	Massa [u]	Flygtid [ns]
O_2 (21,22)	H^+	1	766
	O^+	16	2251
	N_2^+	28	2881
	O_2^+	32	3061
CH_3NCS (21,22)	H^+	1	777
	CH_3^+	15	2197
	NCS^+	58	4029
	CH_2NCS^+	72	4479



Figur 4.5: Kurvanpassningen för konverteringen från flygtid till massa över laddning med referensvärden av fragment från CH_3NCS . De svarta punkterna markerar uppmätt massa över laddning på x-axeln och de relaterade flygtiderna på y-axeln.

Tabell 4.4: Tabell över erhållna kalibreringsparametrar från en funktionsanpassning av ekvation 4.13 för O₂ vid 21,22 eV och CH₃NCS vid 21,22 eV.

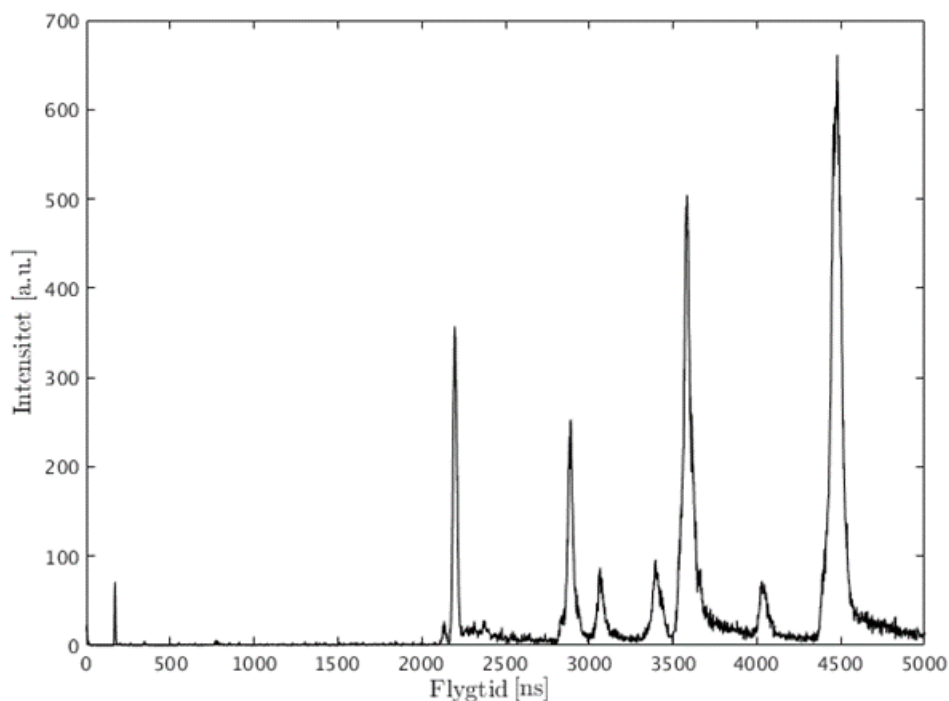
Datauppsättning (fotonenergi [eV])	Kalibreringsämne (fotonenergi [eV])	A	T_0 [ns]
CH ₃ NCS (21,22)	O ₂ (21,22)	492,8	274,8
CH ₃ NCS (40,81)	CH ₃ NCS (21,22)	489,5	280,5

5

Resultat & diskussion

5.1 Enkeljonisation

En fotonenergi på 21,22 eV är tillräcklig för enkeljonisation, eftersom den är högre än CH_3NCS jonisationspotential. I följande figurer behandlas alltså enkeljonisation av CH_3NCS . Datan består av flygtider för joner och elektroner, vid händelser där en jon och en elektron detekterats i koincidens av utrustningen. Därefter bearbetas datan i flera steg för att slutligen visa vilka fragment molekylén kan sönderfalla till och vid vilka jonisationsenergier de olika fragmentationerna oftast sker.

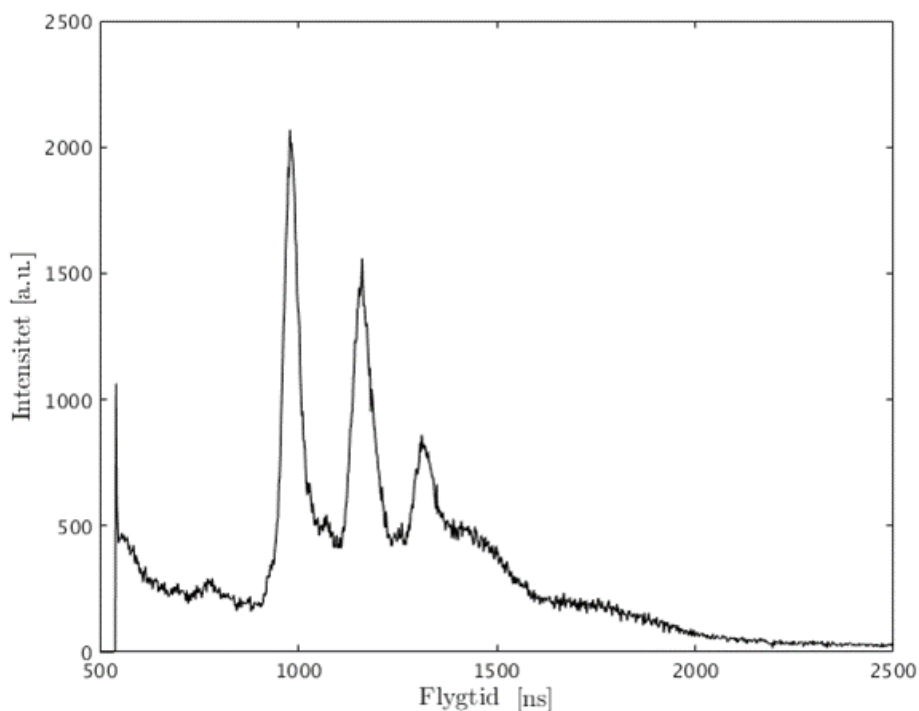


Figur 5.1: Spektrum över joners flygtid, erhållet för CH_3NCS vid fotonenergin 21,22 eV.

Ett spektrum över jonernas flygtid mot en arbiträr intensitet i enkeljoniserat

CH_3NCS syns i figur 5.1, där toppar motsvarande den joniserade modernmolekylen och dess fragmentationer är synliga. Topparna med längre flygtid tillhör fragment med större massa. Ju större massa, desto långsammare hastighet får jonerna i masspektrometern. Toppen vid 170 ns härstammar från en högfrekvent störning i den pulserande spänningen i uppställningen. Störningen som skapas plockas upp av elektroniska komponenter i utrustningen, som till exempel kablar eller spektrometern. Eftersom signalen uppkommer när spänningen slås på och av ses den vid en specifik flygtid, men motsvarar inte en detekterad jon.

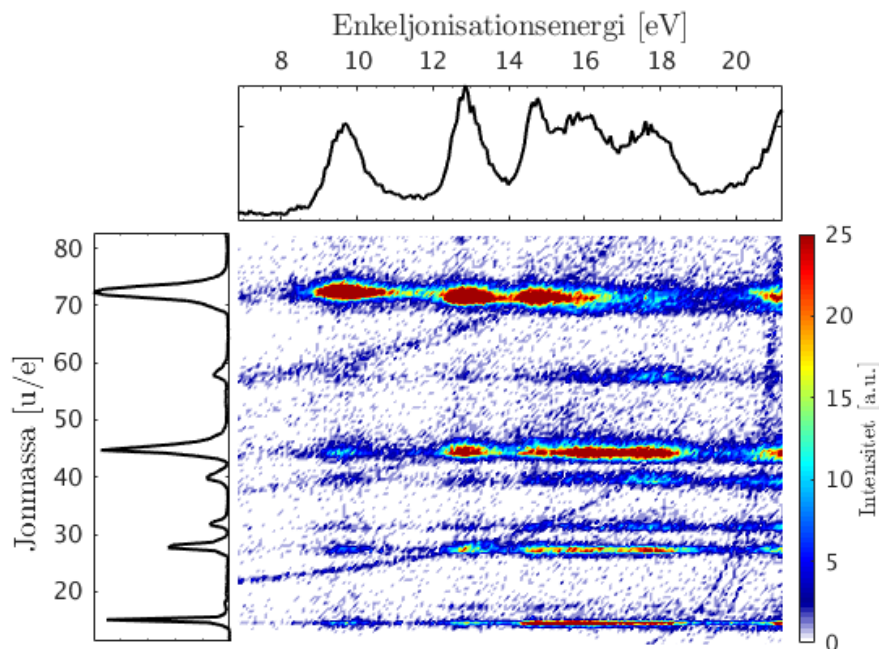
Ett spektrum över elektronernas flygtid mot en arbiträr intensitet vid enkeljonisation av CH_3NCS ses i figur 5.2. De tre topparna mellan 900 och 1500 ns illustrerar enkeljonisationenergin i CH_3NCS . Toppen vid flygtid 500 ns orsakas av ovan beskriven störning i spänningen. Varje topp i jon- och elektronspektrumet för enkeljoniserat CH_3NCS kan tillskrivas ett fragment av den joniserade modernmolekylen. Dessa fragment presenteras i figur 5.3 och 5.4.



Figur 5.2: Spektrum över elektroners flygtid, erhållet för CH_3NCS vid fotonenergin 21,22 eV.

I figur 5.3 visas enkeljoniserat CH_3NCS i en koincidenskart, där molekylens jonisationsenergi korreleras med jonernas massa över laddning, erhållet vid fotonenergin 21,22 eV. Varje topp på den projicerade y-axeln representerar en jon som har fragmenterat från CH_3NCS samt den joniserade modernmolekylen CH_3NCS^+ . Totalt sju joner kan ses. Genom att utläsa respektive jonmassa på den projicerade y-axeln kan alla joner identifieras med hjälp av kända atommassor, listade i tabell 2.1. De identifierade jonerna finns, tillsammans med kända värden för dess massor, i tabell 5.2 i sektion 5.2. På den projicerade x-axeln kan enkeljonisationse-

nergien observeras. I figuren finns horisontella linjer med varierande intensitet som indikerar i vilken del av CH_3NCS en enkeljonisation är mest sannolik. Dessa enkeljonisationsenergies finns i tabell 5.1. De mest förekommande jonerna är CS^+ (≈ 45 u/e), CH_3^+ (≈ 15 u/e) och den joniserade modermolekylen CH_3NCS^+ (≈ 73 u/e).



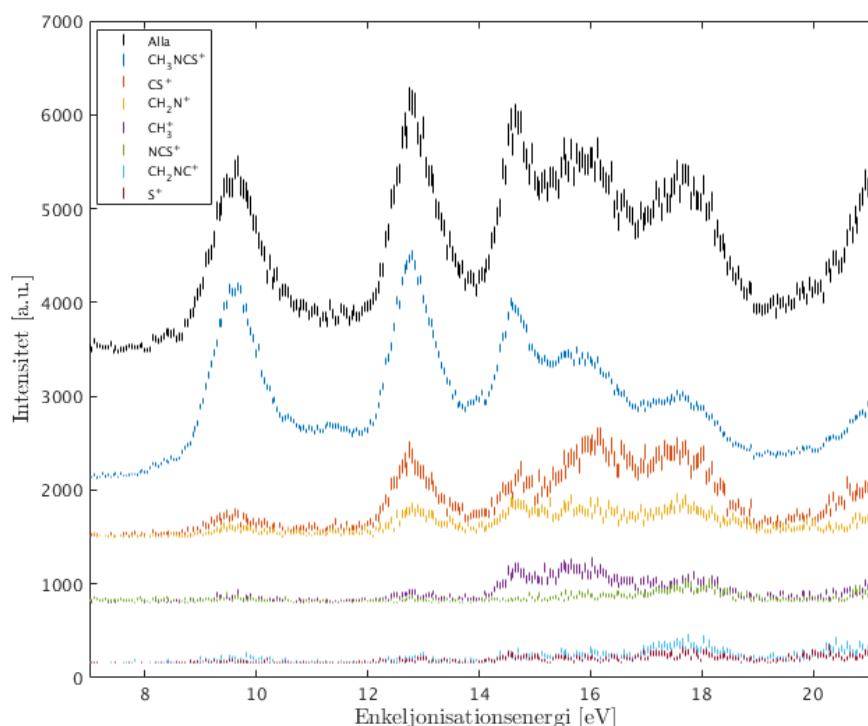
Figur 5.3: Koincidenskartan över enkeljoniserat CH_3NCS med en elektron mot en jon, erhållet vid fotonenergin 21,22 eV. Varje topp på y-axeln motsvarar ett joniserat molekylfragment samt den joniserade modermolekylen, som uppgår till totalt sju joner relevanta för denna rapport, se tabell 5.1.

Mönstret i figur 5.2 och figur 5.3 stämmer överens med resultatet i studien av Eland [5] beskriven i sektion 2.4.3. Joniserat CH_3NCS och dess fragment kan ses i ett enkeljonisationsspektrum i figur 5.4, där varje kurva representerar jonisationsenergies i koincidens med ett masselektat fragment från figur 5.3. Observera att kurvorna förskjutits i höjddled för att lättare urskiljas. Kurvan är den totala joni-

Tabell 5.1: Enkeljoniseringsenergies för joniserat CH_3NCS . Värdena för topparna härleds från enkeljonisationsspektret i figur 5.4.

Jon	Enkeljoniseringstoppar [eV]				
CH_3NCS^+	9,66	12,75	14,66		
CH_2N^+		12,85		16,39	17,67
CS^+	9,58	12,92		16,11	
CH_3^+	9,72	12,92	15,54		
NCS^+					17,60
CH_2NC^+					17,81
S^+					17,74

sationenergin från samtliga fragment. Det stämmer väl överens med spektrat som erhållits med hjälp av fotoelektronspektroskopi med hög upplösning av Eland [5]. Figuren specificerar vilka molekyler eller atomer CH_3NCS sönderdelas till vid jonisation. Ett exempel på en fragmentering som observeras i figuren är CH_3 och NCS . Två fragment från en jonisation kan inte detekteras samtidigt eftersom endast en av dem kommer vara positivt laddad. I arbetet har det inte gjorts kvantmekaniska



Figur 5.4: Enkeljonisationsspektrum av selekterade jonfragment från CH_3NCS med skalade intensiteter. Erhållet vid fotonenergin 21,22 eV. Datapunkterna representeras av vertikala felstaplar med en längd som motsvarar det statistiska felet.

beräkningar för att kunna bekräfta följande identifikationer. Slutsatserna baseras istället på molekylorbitalteorin, resonansstruktur och analys av informationen i studien av Eland [5].

Energierna som detekteras för CH_3NCS^+ utan splittring i bindningarna tyder på att elektronerna joniseras från icke-bindande p-orbitaler i S- och N-atomer. Typer av orbitaler och bindningar i molekylen finns i figur 2.5. S-atomen innehåller två icke-bindande p-orbitaler och de är sp^2 -hybridiserade. Därför kan S-atomens orbitaler joniseras oftare än N-atomens, men eftersom elektronerna kommer från en icke-bindande orbital och CH_3NCS förblir hel, kommer CH_3NCS^+ detekteras. De lägsta jonisationsenergierna på 9,66 eV kommer från S-atomen och 12,75 eV från N-atomen på grund av högre elektronegativitet i jämförelse med svavel. Värden på elektronegativitet för atomerna är givna i tabell 2.1. Elektroner med ursprung

från jonisationsenergin 14,66 eV förekommer från en σ -orbital i en av π -bindningar. En π -bindning består av en σ -orbital och en π -orbital. Således separeras metylfragmentet från CH_3NCS som följd av jonisation av en elektron från icke-bindande p-orbitaler i S-atomen och N-atomen. Samma tendens upptäcks för katjonerna CH_2N^+ och CS^+ .

En jonisationsenergi mellan 15 och 18 eV leder mest troligt till en fragmentation där CH_3^+ fås, enligt resultat i figur 5.4. Samma jonisationsområde upptäcks vid jonisation av fragmentet CH_2N^+ , CH_2NC^+ och intakt CH_3NCS^+ . Enkeljonisation i CH_2NC^+ är mindre utpräglad än andra fragment. Det kan vara ett resultat av resonansstabilisering mellan bindningarna CH_2-NC^+ och $\text{CH}_2\text{N}-\text{C}^+$.

Brytning av π -bindningen, som är dubbelbindningen, förekommer vid 17,74 eV, som i tabell 5.1 karakteriseras av uppkomsten av katjonen S^+ . Splittringen av π -bindningen anträffas också för CH_2N^+ vid 17,67 eV, CH_2NC^+ vid 17,81 eV och NCS^+ vid 17,60 eV. Jonisationsenergin vid 17,60 eV för brytning av π -bindningen syns för NCS^+ , men inte för den andra hälften av fragmenteringen, CH_3^+ . Det tyder på att fragmentet möjligen tillhör en annan isomer.

π -bindningen i $\text{CH}_2\text{N}=\text{CS}$ ligger mellan 16,11 och 16,39 eV. Bindningen antas vara försvagad i jämförelse med de andra π -bindningarna på grund av en förlust av en H-atom och jonisation av elektroner från p-orbitaler. Jonisationsenergierna syns för både CH_2N^+ - och CS^+ -fragmenten. Splittring av denna svaga bindning förekommer ofta, vilket bekräftas med hjälp av intensiteten hos fragmentens kurvor i figur 5.4. Uppkomsten av energin för dubbelbindningen 17,67 eV för CH_2N^+ men inte för CS^+ kan vara att bindningen kan resonanstabiliseras eller att en av fragmenten var del av en annan isomer.

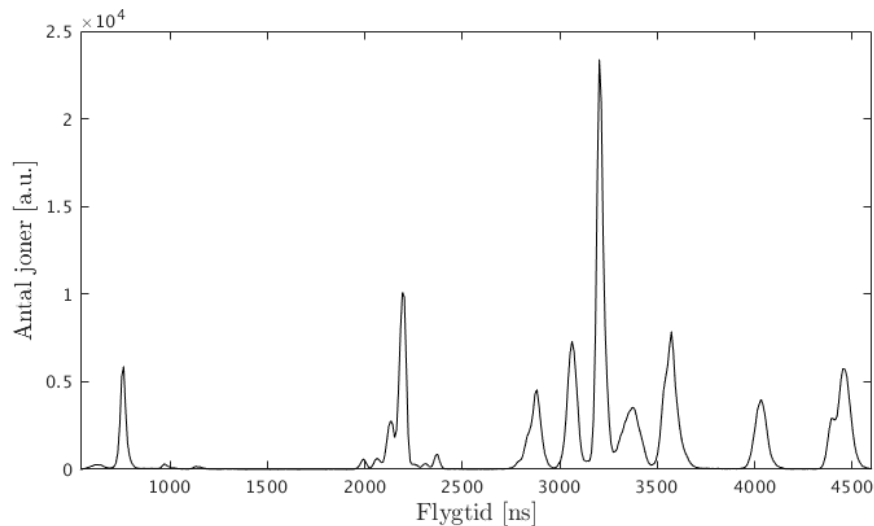
5.2 Dubbeljonisation

Den resterande presentationen av data är framtagen med en fotonenergi på 40,81 eV, vilket är tillräckligt för att dubbeljonisera CH_3NCS . Felkällor i utrustningen gör att det inte alltid detekteras exakt två elektroner, och inte heller hela fragmenteringen av molekylen. För att sortera ut så mycket användbar data som möjligt består följande resultat av de händelser där åtminstone en jon och två elektroner detekterats.

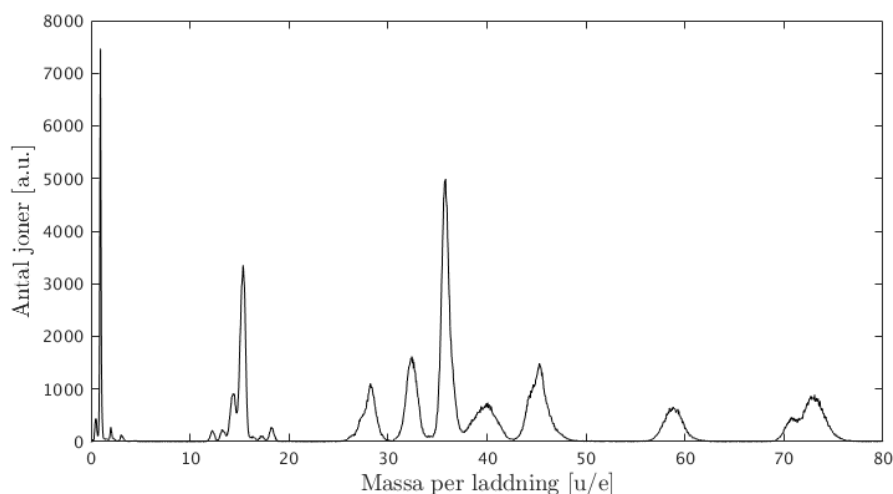
Datan bearbetas i flera steg för att slutligen bestämma dubbeljonisationsenergierna, men även koppla dem till de olika sätt som molekylen kan fragmenteras. De stegen som görs är inledningsvis att flygtider för joner och elektroner konverteras till massa över laddning respektive kinetisk energi. Därefter betraktas två elektroner från samma händelse i koincidens för att bestämma dubbeljonisationsenergin. Två joner betraktas också i koincidens för att undersöka vilka fragmentationer som förekommer. Slutligen läggs all information samman för att undersöka molekylen dubbeljonisationsenergi i koincidens med de olika masselektade jonfragmenten.

5.2.1 Joner i dubbeljoniserat CH_3NCS

I figur 5.5 syns spektra för detekterade joner vid dubbeljonisation av CH_3NCS i två histogram. Jonernas flygtid mot antal joner avbildas i figur 5.5a, vilket sedan konverterats till massa över laddning mot antal joner i figur 5.5b. Topparna som ligger vid 762 ns, 2192 ns, 4032 ns och 4452 ns i figur 5.5a motsvarar fragmenten H^+ , CH_3^+ , NCS^+ och CH_3NCS^+ . Den slutsatsen kan dras eftersom de möjliga fragmenten och deras massor är kända. Dessa toppar används i kalibreringen för att konvertera flygtid till massa per laddning. De erhållna värdena på jonkalibreringsparametrarna som introducerades i sektion 4.2.3 är $A = 493,3$ och $T_0 = 283,9$ ns.



(a) Spektrum över jonernas flygtid mot antal joner.



(b) Spektrum över jonernas massa över laddning mot antal joner.

Figur 5.5: Jonspektra över joner i dubbeljoniserat CH_3NCS , erhållet vid fotone-nergien 40,81 eV.

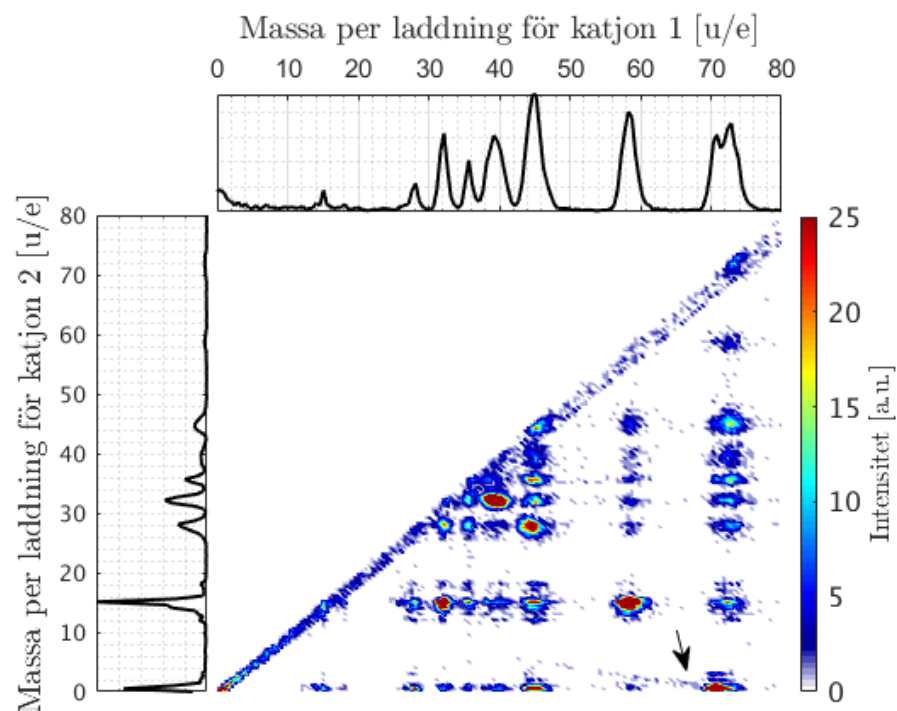
Från figur 5.5 kan tio starka toppar urskiljas som motsvarar olika jonfragment efter dubbeljonisation av CH_3NCS . Identifiering av fragmenten redovisas i tabell 5.2. Från spektrumet och identifieringen kan det noteras att de mest förekommande fragmenten är $\text{CH}_3\text{NCS}^{2+}$, CH_3^+ och H^+ . Mätutrustningens noggrannhet låter oss dock inte urskilja $\text{CH}_2\text{NCS}^{2+}$ eller CHNCS^{2+} från $\text{CH}_3\text{NCS}^{2+}$, eftersom dessa dikatjoner befinner sig nära eller i samma topp som CHNCS^{2+} i figuren. Därför blir det svårt att med säkerhet hävda att toppen vid 35,82 u/e är $\text{CH}_3\text{NCS}^{2+}$. Eftersom $\text{CH}_3\text{NCS}^{2+}$ är modermolekylens dikatjon, förväntas den förekomma oftare i mätningen. De mest sällsynta, men ändå urskiljbara fragmenten är CH_2NC^+ , CHNS^+ och CNCS^+ . Från tabell 5.2 fås en beräknad avvikelse på $\pm 0,35$ u/e mellan de identifierade jonmassorna och deras teoretiska värden.

Tabell 5.2: Identifikation av joner i figur 5.5b.

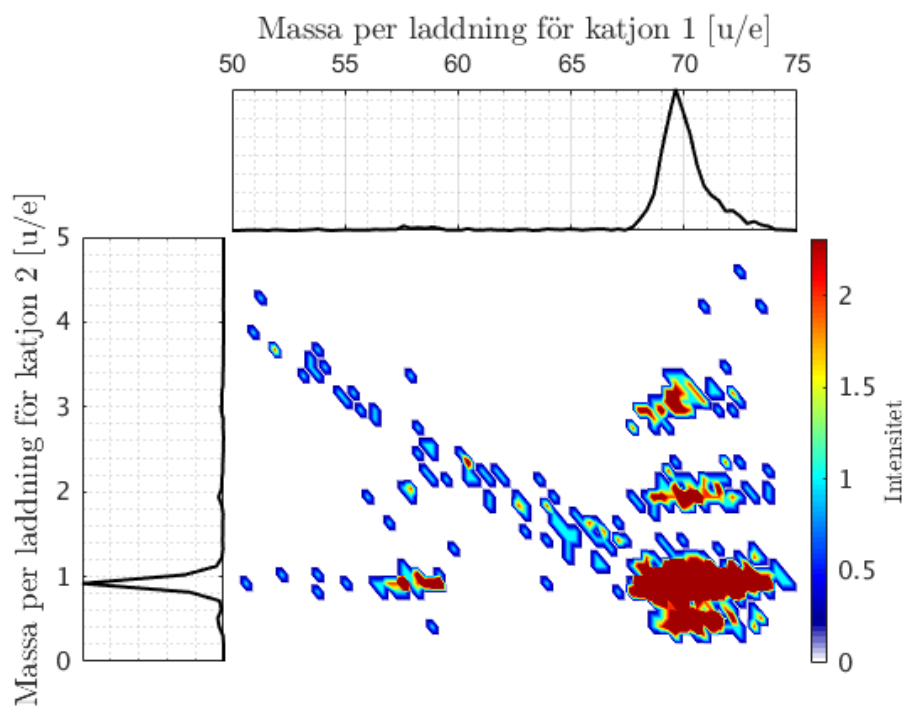
Fragment av CH_3NCS	Observerad topp [u/e]	Teoretiskt värde beräknat enligt nominella massor av atomer [u/e]
H^+	0,95	1,01
CH_3^+	15,36	15,03
CH_2N^+	28,26	28,03
S^+	32,42	32,07
$\text{CH}_3\text{NCS}^{2+}$	35,82	35,55
CH_2NC^+	40,07	40,04
CS^+	45,27	44,08
NCS^+	58,78	58,08
CNCS^+	70,79	70,09
CH_3NCS^+	73,09	73,12

De första två detekterade jonerna från varje dubbeljonisation betraktas sedan i koincidens med varandra. Det ses i figur 5.6, vilket huvudsakligen visar sig som ett flertal öar i koincidenskartan. Intensiva områden representerar de mest förekommande kombinationerna av fragment vid dubbeljonisation av CH_3NCS . De vanligast förekommande jonparen kan därmed identifieras med deras massa över laddning. Det kan observeras att de fyra intensivaste öarna är belägna längs en diagonal linje som löper från mitten av figuren ner till högra hörnet, sådan att de enkeljoniserade jonernas sammanlagda massa blir densamma som massan av CH_3NCS . Det representerar de fall där molekylens delas upp i två enkeljoniserade fragment, och inga neutrala molekyler eller atomer avges. I anknytning till dessa öar finns även fall där H_2 avgetts, vilket väger mycket lite i jämförelse med resterande molekyler.

Många fler jonpar är synliga i figuren, men de flesta kan snabbt avvisas. Detta görs eftersom de tillsammans består av fler atomer än CH_3NCS och måste därför orsakats av att flera molekyler joniserats samtidigt. Den centrala diagonalen över hela grafen, som skulle motsvara två identiska fragment, kan också försummas.



Figur 5.6: Koincidenskartan över dubbeljoniserat CH_3NCS sönderdelade jonfragment, med katjoner på vardera axel. Erhållet vid 40,81 eV.



Figur 5.7: En förstoring av figur 5.6 med fokus på svansen från det metastabila tillståndet.

Det finns dock ett relevant område utanför de starka öarna, markerat med en svart pil i figur 5.6. Det är en svag linje med datapunkter som utgår från en starka ön vid 70 u/e för den första katjonen och 1 u/e för den andra katjonen, och in mot diagonalen. Ön motsvarar alltså fragmenteringen till CNCS^+ och H^+ .

Den markerade svaga svansen som syns vid fragmenten CNCS^+ och H^+ , och är förskjuten in mot diagonalen, härstammar från $\text{CH}_3\text{NCS}^{2+}$. CNCS^+ har fått en kortare flygtid medan H^+ har fått en längre. Det tyder på ett metastabilt tillstånd hos $\text{CH}_3\text{NCS}^{2+}$, som alltså sönderfaller någon gång mellan interaktionsregionen och detektorn. Beroende på hur länge modermolekylen färdas innan den fragmenteras, förkortas respektive förlängs flygtiderna för de två fragmenten.

Sönderfaller $\text{CH}_3\text{NCS}^{2+}$ i interaktionsregionen så ses jonparet CNCS^+ och H^+ vid dess riktiga massa över laddning i koincidenskartan. I de fall där dikatjonen inte sönderfaller alls detekteras endast $\text{CH}_3\text{NCS}^{2+}$, men då inte i koincidens med någon annan jon. Därför går svansen i koincidenskartan från ön vid CNCS^+ och H^+ in mot diagonalen. Svansen skulle haft sin andra ände vid $\text{CH}_3\text{NCS}^{2+}$ som har en massa över laddning på 36,56 u/e, men koincidenskartan kräver två joner i en händelse och därför syns det inte. Joner vid 36,56 u/e kan dock observeras tidigare i jonspektrat i figur 5.5b.

Endast början på svansen syns, vilket motsvarar de händelser då dikatjonen sönderfaller relativt tidigt i röret. Anledningen till att vi inte ser svansen hela vägen från nedersta ön och in till diagonalen är att H^+ , som är det ena fragmentet, är svår att detektera. H^+ är mycket lätt och kan därför få en hög hastighet vid sönderfallet, som leder till att den kolliderar med väggen i flygröret innan den kan fångas upp av det elektriska fältet. Det är en särskilt stor risk när $\text{CH}_3\text{NCS}^{2+}$ sönderfaller inuti flygröret, jämfört med när den sönderfaller i interaktionsregionen. Det blir därför mindre sannolikt att detektera en koincidens av bägge fragment i masspektrometern. Det är också intressant att fragmenten har massorna 1 u/e respektive 70 u/e, och inte 1 u/e respektive 72 u/e, vilket tyder på att en neutral H_2 molekyl bildas under processen. Processen ges av



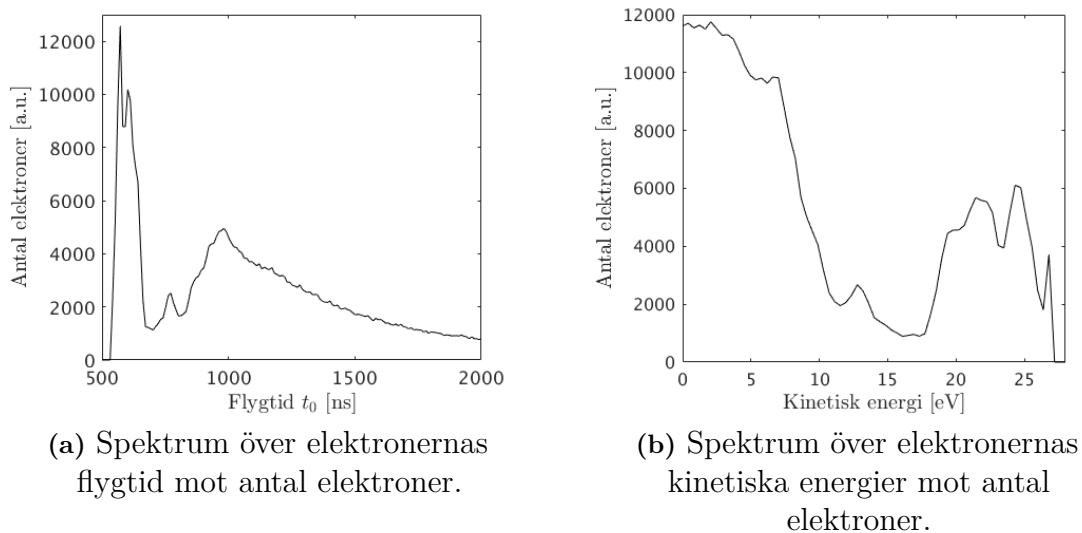
Mellansteg i processen går inte att identifiera med utrustningen och H_2 detekteras inte eftersom den inte är laddad. Detta fall av metastabilt tillstånd kan jämföras med en studie genomförd av Mundim et al. [21], där metastabila tillstånd hos dikatjoner beskrivs. I denna studie finns en finare framställning av ett metastabilt tillstånd, där deras koincidenskarta visar en bild av hela händelseförloppet. Vår utrustning är inte tillräcklig precis för att visa en liknande bild, dock är resultatet i vår studie lik Mundims et al. En synlig del av svansen kan observeras, orsakad av modermolekylens sönderdelning inne i röret samt en tydlig ände motsvarande två joner. Början av svansen syns inte i figur 5.6, men vi vet att den teoretiskt bör ligga vid 36,56 u/e i x- och y-led i koincidenskartan.

Livslängden av det metastabila tillståndet går inte att bestämma från mätningarna, eftersom det elektriska fältet som accelererar jonerna pulsar och därför är

jonernas flygtider inte detsamma som deras livstider. Ändock kan slutsatsen dras att livslängden på det metastabila tillståndet måste vara i nanosekund-området eftersom vi har möjlighet att se den. Om livslängden var längre än flygtiden för $\text{CH}_3\text{NCS}^{2+}$, eller kortare än tiden innan fältet accelererar jonerna ut ur interaktionsregionen, skulle svansen inte kunna ses i koincidenskartan. För att bestämma precisa flygtider krävs mätningar där likström används, som inte pulserar det elektriska fältet.

5.2.2 Elektroner i dubbeljoniserat CH_3NCS

I figur 5.8 syns spektra för detekterade elektroner vid dubbeljonisation av CH_3NCS i två histogram. Elektronernas flygtid mot antal elektroner i figur 5.8a, och elektronernas kinetiska energi mot antal elektroner i figur 5.8b. Spektrumerna visar hur kalibreringen påverkar topparnas bredd.

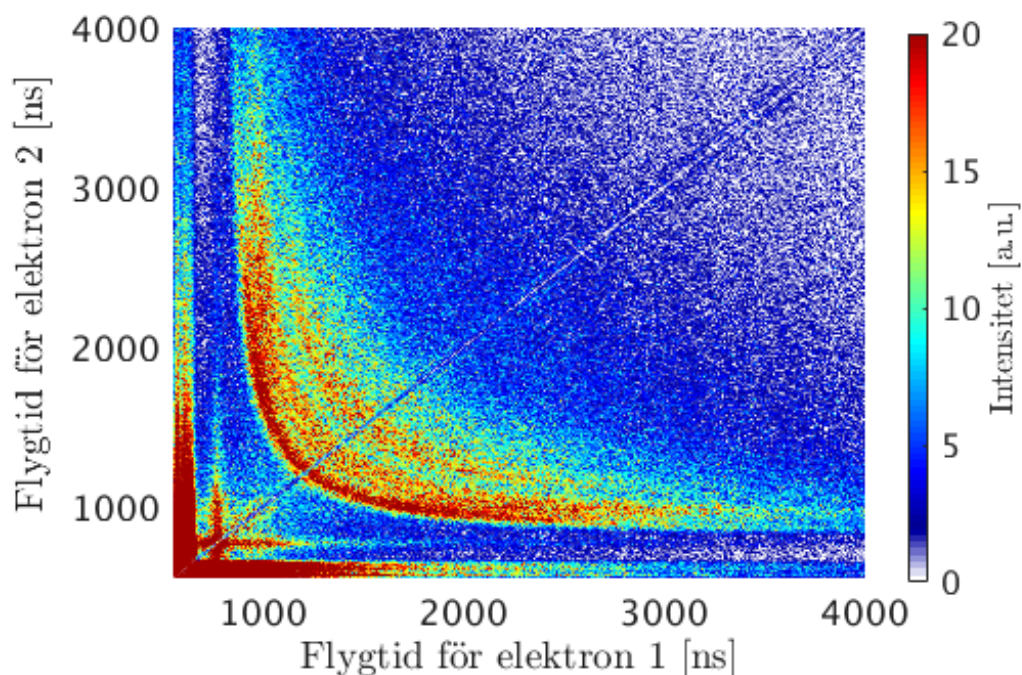


Figur 5.8: Elektronspektrum för dubbeljoniserat CH_3NCS , erhållet vid fotonenergin 40,81 eV.

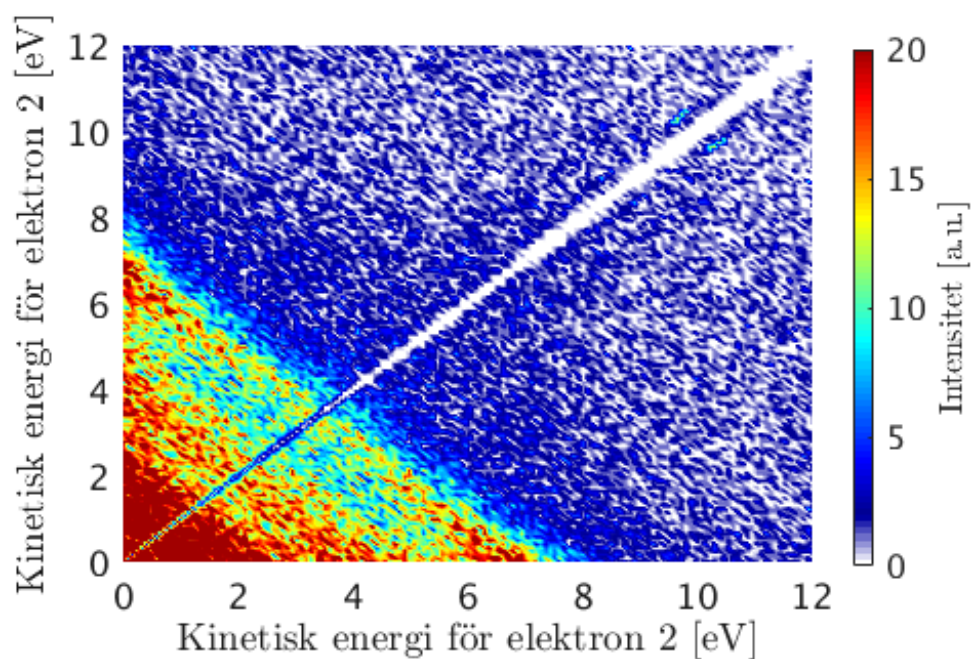
De mest intensiva topparna i elektronernas flygtid motsvarar elektroner med en kinetisk energi i intervallet 20 till 25 eV. Dessa är för energetiska för att ha uppkommit från en dubbeljonisation med 40,81 eV fotonenergi. De kommer alltså från enkeljonisation av CH_3NCS . Elektronerna som kommer vara av intresse vidare i resultatet är de mellan 0 och 8 eV, som syns i figur 5.10.

En koincidenskarta för de två detekterade elektronerna i koincidens från dubbeljoniserat CH_3NCS kan ses i figur 5.9. Dessa två elektroner detekteras alltså från samma jonisation. De högenergetiska elektronerna, som syns i området mellan 20 och 25 eV i figur 5.8, syns som raka intensiva partier vid korta flygtider. Det karakteristiska utseendet av två elektroner som emitteras från dubbeljonisation syns i det paraboliska området. De två elektronernas flygtider beror av varandra på ett

kvadratisk vis, vilket syns tydligt i figuren. I figur 5.9 kan flera sådana mönster urskiljas tätt på varandra.



Figur 5.9: Koincidenskartan över två elektroners flygtider vid dubbeljonisation av CH_3NCS . Erhållet vid fotonenergin 40,81 eV.



Figur 5.10: Koincidenskartan över två elektroners kinetiska energier vid dubbeljonisation av CH_3NCS . Erhållet vid fotonenergin 40,81 eV.

När elektronernas koincidens betraktas för kinetisk energi istället för flygtid, se figur 5.10, representeras dubbeljonisationen av diagonala linjer. Det eftersom de två elektronerna delar på den kinetiska energi som motsvarar differensen mellan fotonenergin och dubbeljonisationsenergin. Elektronerna ligger alltså på linjer där deras gemensamma kinetiska energi är konstant.

5.2.3 Dubbeljonisationsenergi och Coulombrepulsion

Slutligen är det av intresse att undersöka koincidens mellan elektronernas energier och vilka jonfragment som detekterats. För de händelser där två elektroner detekterats ges dubbeljonisationsenergin av differensen mellan fotonenergin och summan av elektronernas kinetiska energi. I figur 5.11 visas en koincidenskarta där jonisationsenergin för en händelse studeras i koincidens med den först detekterade jonen. Det kan därmed observeras hur jonfragmenten är olika ofta förekommande vid olika jonisationsenergier.

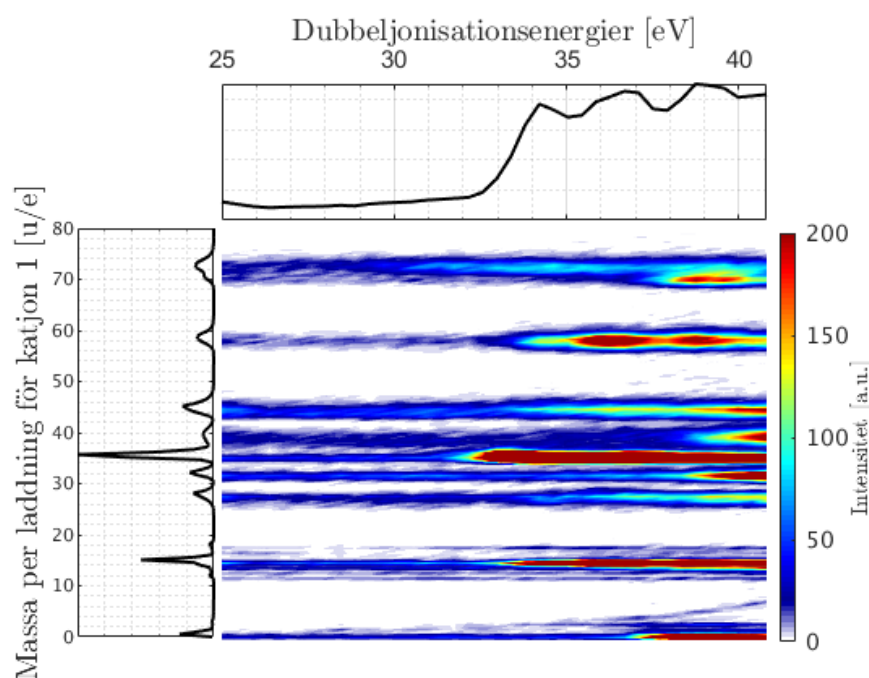


Figure 5.11: Dubbeljonisationsenergi i koincidens med den först detekterade jonen, vid 40,81 eV fotonenergi.

För en mer detaljerad bild av dubbeljonisationerna, och vilka fragmentationer som sker, selekteras händelser utifrån vilka joner som detekterats. Dubbeljonisationsenergi i koincidens med de olika fragmenten tas därmed fram för samtliga fragment ett i taget, samt för modernmolekylens dikatjon, för att sedan placeras i samma figur. Där placeras även det sammanlagda spektrat av alla händelser. Se figur 5.12 för de selekterade dubbeljonisationsspektrumerna. Observera hur dubbeljonisationsenergierna för de olika fragmenten och den intakta modernmolekylens dikatjon beter sig som byggstenar till den totala dubbeljonisationsenergin hos alla joner. Dessa energier finns listade i tabell 5.3.

Från de masselektraderade spektrumerna kan det noteras att jonisation som leder till splittring av bindningen $\text{CH}_3\text{—NCS}$ förekommer vid lägre energi än $\text{H—CH}_2\text{NCS}$, trots att de båda är σ -bindningar. Orsaken kan vara att $\text{H—CH}_2\text{NCS}$ består av en s -atomorbital och en sp^3 -hybridiserad atomorbital. Däremot är $\text{CH}_3\text{—NCS}$ -bindningen uppbyggt av sp^2 - och sp^3 -hybridiserade atomorbitaler. Alltså är $\text{CH}_3\text{—NCS}$ -bindningen svagare. Bindningarna $\text{CH}_2\text{NC—S}$ och $\text{CH}_2\text{N—CS}$ är π -bindningar. De har bägge en relativt låg intensitet i figur 5.12, men förekommer vid något olika dubbeljonisationsenergier. Skillnaden kan vara ett resultat av resonans. För en mer detaljerad förklaring krävs en djupare undersökning.

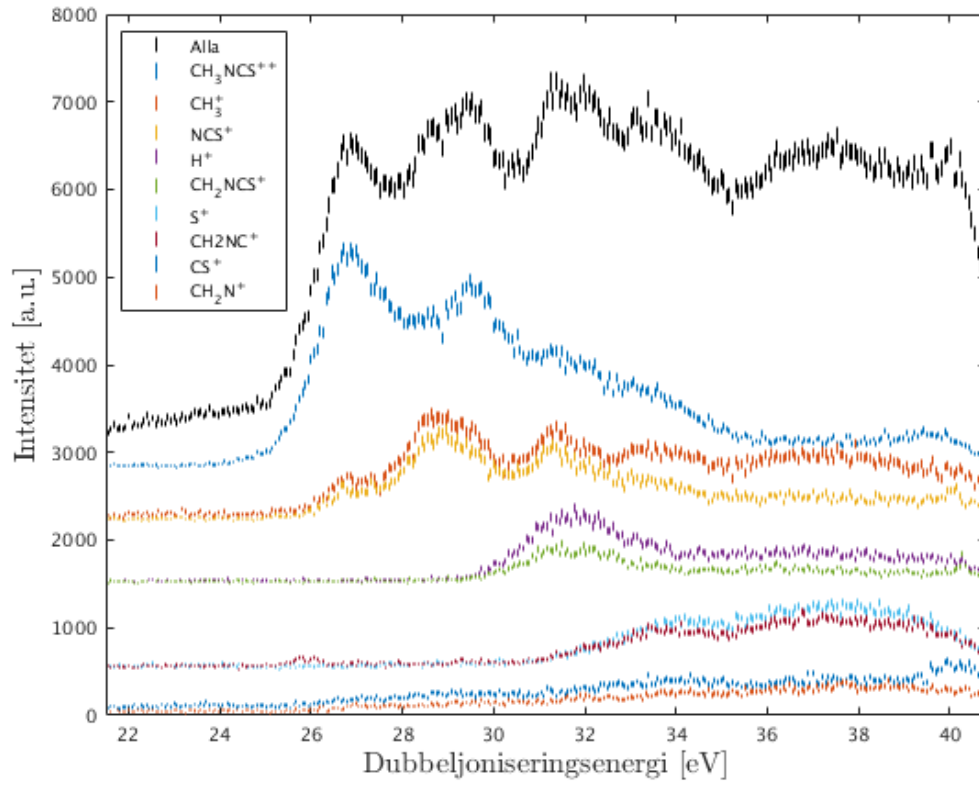
Ur de empiriska formlerna 2.6 och 2.7, beskrivna i sektion 2.2.2, fås distansen 2,03 Å mellan två valenshål, för de två elektroner som enklast blev utslagna från molekylerna under dubbeljonisation. Den uppskattade repulsionenergin visas i tabell 5.4, där topparna vid dubbel- och enkeljonisationen avlästs ur figur 5.12 respektive figur 5.4. Medelvärde för repulsionsenergierna är 7,05 eV. En osäkerhet kommer från svårigheten att urskilja vilken topp av de två dubbeljonisationstopparna vid 28,62 och 29,61 eV som bör jämföras med de två sammanlagda enkeljonisationsenergierna 9,66 eV och 12,75 eV.

Tabell 5.3: Dubbeljonisationsenergier för joniserat CH_3NCS . Värdena för topparna härleds från jonisationsspektrat i figur 5.12.

Jon	Dubbeljoniseringstoppar [eV]			
$\text{CH}_3\text{NCS}^{++}$	26,92	28,62	29,61	31,51
CH_3^+	26,85	28,62	31,64	33,80
NCS^+	26,79	28,62	28,89	31,24
H^+			31,83	32,29
CH_2NCS^+			31,57	32,23
S^+	25,68		33,80	37,40
CH_2NC^+	26,13		33,47	36,81
CS^+			34,39	39,95
CH_2N^+			34,32	37,60

Tabell 5.4: Repulsionsenergierna beräknade med ekvation 2.7.

Dubbeljonisationsenergi [eV]	Två adderade enkeljonisationsenergier [eV]	Repulsionsenergi [eV]
26,92	19,32 (9,66 + 9,66)	7,60
28,62	22,41 (9,66 + 12,75)	6,21
29,61	22,41 (9,66 + 12,75)	7,20
31,51	24,32 (9,66 + 14,66)	7,19



Figur 5.12: Dubbeljonisationsspektrum av maselektade jonfragment från CH_3NCS , med skalade intensiteter. Erhållet vid fotonenergin 40,81 eV. Data-punkterna representeras av felstaplar med en längd som motsvarar det statistiska felet.

6

Slutsats

I denna rapport studerades enkel- och dubbeljonisering av metylisotiocyanat med hjälp av en magnetisk flaskspektrometer. Enkeljoniseringsenergierna erhållna med fotonenergin 21,22 eV för CH_3NCS är 9,66 eV, 12,75 eV och 14,66 eV, vilket stämmer överens med tidigare studier av Eland [5]. För enkeljonisering bestämdes bindningar från vilka elektroner emitterades, enligt molekylorbitalteorin och analys av Eland [5]. Metylisotiocyanat förlorar elektroner från p-bindningar i S- och N-atomer och en elektron från en av σ -orbitalerna som ingår i π -bindningar.

Molekylen dubbeljoniserades med fotonenergin 40,81 eV, vilket inte hade gjorts innan denna studie, där de erhållna dubbeljoniseringsenergierna är 26,92 eV, 28,62 eV, 29,61 eV och 31,51 eV. Elektronvakanser i valensorbitaler uppkommer i samband med att molekylen joniseras. Avståndet mellan två elektronvakanser är 2,03 Å. Repulsionsenergiernas medelvärde beräknades till 7,05 eV. Under experimentet upptäcktes ett fenomen av metastabilt tillstånd, där modernmolekylen sönderfaller i de tre fragmenten $\text{CNCS}^+ + \text{H}^+ + \text{H}_2$. Livstiden för det metastabila tillståndet kan inte bestämmas eftersom pulseringen i interaktionsregionen sker med en fördröjning.

De approximativa metoderna för att beräkna repulsionsenergierna motiverar fortsatta beräkningar för att bekräfta eller förkasta resultaten. Upptäckten av det metastabila tillståndet motiverar också vidare undersökningar, både teoretiska och experimentella, av dess uppkomst, sönderfall och livslängd. Simuleringar av experimentet, i exempelvis *SIMION*, skulle ge vidare förståelse av det metastabila tillståndet och vad som orsakar dess uppkomst. En positionskänslig detektor hade också kunnat ge vidare information om hur $\text{CH}_3\text{NCS}^{2+}$ sönderfaller i det metastabila tillståndet. Ytterligare studier med högre upplösning skulle möjliggöra identifikation av de fragment som skilde sig något i massa över laddning, som $\text{CH}_2\text{NCS}^{2+}$ och CHNCS^{2+} .

Flera uppföljande undersökningar planeras utföras under 2021. Kvantkemiska beräkningar planeras för att undersöka fragmenteringsprocesserna. För att undersöka livslängden hos det metastabila tillståndet ska ett konstant elektriskt fält användas som fångar joner direkt när de skapas. Slutligen kommer dubbeljonisering studeras där det längre elektronflygröret ska användas som masspektrometer för att förbättra upplösningen i jondetektionen.

Litteratur

- [1] Jens Peder Dahl. *Introduction to the quantum world of atoms and molecules*. Singapore: World Scientific, 2001. ISBN: 9810245653.
- [2] John H. D. Eland och Raimund Feifel. *Double photoionisation spectra of molecules*. First edition. Oxford: Oxford University Press, 2018. ISBN: 9780191830983.
- [3] *Metastable state*. Encyclopaedia Britannica. 2018. URL: <https://www.britannica.com/science/metastable-state> (hämtad 2021-05-11).
- [4] A. Hult Roos. "Dissociations of water ions after valence and inner-valence ionization." I: *The Journal of Chemical Physics* 149 (2018), s. 204–307. DOI: 10.1063/1.5055593.
- [5] J. H. D. Eland. "The Photoelectron Spectra of Isocyanic Acid and Related Compounds". I: *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences* 268.1184 (1970), s. 87–96. ISSN: 00804614. URL: <http://www.jstor.org/stable/73970>.
- [6] Tokue I. "Isothiocyanate radical produced by electron impact on methyl isothiocyanate and methyl thiocyanate. [Engelska]". I: *The Journal of Physical Chemistry* 94.9 (1990), s. 3485–3489. DOI: 10.1021/j100372a024.
- [7] Gerbaux P. "Generation of Nitrile N-Sulfide (RCNS) Radical Cations and Neutrals via Ion-Molecule Reactions: Tandem Mass Spectrometry and ab Initio MO Study. [Engelska]". I: *The Journal of Physical Chemistry* 101.37 (1997), s. 6970–6975. DOI: 10.1021/jp971170+.
- [8] Hobrock B. "Singly and Doubly-Charged Ions from Methyl and Ethyl Isothiocyanates by Elektron Impact. [Engelska]". I: *The Journal of Physical Chemistry* 67.8 (1963), s. 1684–1686. DOI: 10.1021/j100802a025.
- [9] John Eland, R. Squibb, A. Sterling, Måns Wallner, A. Roos, J. Andersson, V. Axelsson, E. Johansson, A. Teichter, Stefano Stranges, Bruno Brunetti, John Dyke, Fernanda Duarte och Raimund Feifel. "Double and Triple Ionisation of Isocyanic Acid". I: *Scientific Reports* 10 (febr. 2020). DOI: 10.1038/s41598-020-59217-7.
- [10] Marius Gerlach, Felipe Fantuzzi, Lilith Wohlfart, Karina Kopp, Bernd Engels, John Bozek, Christophe Nicolas, Dennis Mayer, Markus Gühr, Fabian Holzmeier och Ingo Fischer. "Fragmentation of isocyanic acid, HNCO, following core excitation and ionization". I: *The Journal of Chemical Physics* 154.11 (2021). DOI: 10.1063/5.0044506. eprint: <https://doi.org/10.1063/5.0044506>. URL: <https://doi.org/10.1063/5.0044506>.

- [11] B H Bransden och C J Joachain. *Physics of Atoms and Molecules; 2nd ed.* Harlow: Prentice-Hall, 2003. URL: <https://cds.cern.ch/record/1095023>.
- [12] Anthony Sebastian. *Molecular orbital energy diagram for O₂*. CC BY-SA 3.0. 2008. URL: https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Oxygen_molecule_orbitals_diagram.JPG.
- [13] Leif Karlsson och Staffan Andersson. *Atom- och molekylfysik*. Uppsala: Fysiska inst., Uppsala univ., 1999. ISBN: 9163085941.
- [14] Milton Orchin. *The vocabulary and concepts of organic chemistry*. 2. ed. Hoboken, N.J.: Wiley, 2005. ISBN: 0471680281.
- [15] Greg Robson. *Electron shell diagram for oxygen, the 8th element in the periodic table of elements*. CC BY-SA 2.0 UK. URL: https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Electron_shell_008_Oxygen_-_no_label.svg.
- [16] Joseph Berkowitz. *Photoabsorption, Photoionization, and Photoelectron Spectroscopy [Elektronisk resurs]*. 1979.
- [17] Albert Einstein. "Über einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Gesichtspunkt.. [Tyska]". I: *Annalen der Physik* 322.6 (1905), s. 132–148.
- [18] Ryan D. Molloy, Anna Danielsson, Leif Karlsson och John H.D. Eland. "Double photoionisation spectra of small molecules and a new empirical rule for double ionisation energies". I: *Chemical Physics* 335.1 (2007), s. 49–54. ISSN: 0301-0104. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2007.03.016>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301010407001061>.
- [19] Matthias Raunhardt. "Generation and spectroscopy of atoms and molecules in metastable states [doktorsavhandling]". I: (2009). DOI: 10.3929/ethz-a-005831363.
- [20] E. E. Muschlitz. "Metastable Atoms and Molecules". I: *Science* 159.3815 (1968), s. 599–604. ISSN: 0036-8075. DOI: 10.1126/science.159.3815.599. eprint: <https://science.sciencemag.org/content/159/3815/599.full.pdf>. URL: <https://science.sciencemag.org/content/159/3815/599>.
- [21] Maria Mundim, Pietro Candori, Stefano Falcinelli, Kleber Carlos Mundim och Franco Vecchiocattivi. "A New Statistical Method for the Determination of Dynamical Features of Molecular Dication Dissociation Processes". I: vol. 7333. Juni 2012, s. 432–446. ISBN: 978-3-642-31124-6. DOI: 10.1007/978-3-642-31125-3_33.
- [22] Guo M. "Formation and Extraction of Persistent Fumigant Residues in Soils . [Engelska]". I: *Environmental Science and Technology* 37.9 (2003), s. 1844–9. DOI: <https://doi-org.ludwig.lub.lu.se/10.1021/es0262535>.
- [23] Lu Z. "Gas-Phase Reaction of Methyl Isothiocyanate and Methyl Isocyanate with Hydroxyl Radicals under Static Relative Rate Conditions. [Engelska]". I: *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 62.8 (2014), s. 1792–5. DOI: <https://doi-org.ludwig.lub.lu.se/10.1021/jf404526t>.
- [24] *Methyl isothiocyanate*. International Union of Pure och Applied Chemistry (IUPAC). 2021. URL: <http://sitem.herts.ac.uk/aeru/iupac/Reports/887.htm#none> (hämtad 2021-03-26).

- [25] Riguzzi R. "Headspace Solid-Phase Microextraction Analysis of Methyl Isothiocyanate in Wine. [Engelska]". I: *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 45.8 (1997), s. 3092–3094.
- [26] Kim J. "Sulfoxidation of the Soil Fumigants Metam, Methyl Isothiocyanate, and Dazomet. [Engelska]". I: *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 42.9 (1994), s. 2019–24.
- [27] Kurepina N. "Growth-inhibitory activity of natural and synthetic isothiocyanates against representative human microbial pathogens.. [Engelska]". I: *Journal of Applied Microbiology*. 115.4 (2013), s. 943–954. DOI: 10.1111/jam.12288.
- [28] *PubChem Compound Summary for CID 11167, Methyl isothiocyanate*. National Center for Biotechnology Information. 2004. URL: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/11167#section=3D-Conformer> (hämtad 2021-03-26).
- [29] Gronowski M. "A theoretical study on the spectroscopy, structure, and stability of C_2H_3NS molecules.. [Engelska]". I: *Theor Chem Acc* 135.222 (2016). DOI: <https://doi.org/10.1007/s00214-016-1978-6>.
- [30] Catherine E. Housecroft och Alan G. Sharpe. *Inorganic chemistry*. 4. utg. England: Pearson E. L., 2012. ISBN: 9780273742753.
- [31] W. H. Lett R. G. Flygare. "Microwave Spectrum, Barrier to Internal Rotation, $14N$ Nuclear Quadrupole Interaction, and Normal-Coordinate Analysis in Methylisocyanate, Methylisothiocyanate, and Methylthiocyanate". I: *The Journal of Chemical Physics* 47 (nov. 1967), s. 4730–4750. DOI: 10.1063/1.1701692.
- [32] J. R. Durig. "Infrared and Raman spectra and normal coordinate calculations for methylisothiocyanate". I: *Journal of Molecular Structure* 100 (1983), s. 241–257. DOI: 10.1016/0022-2860(83)90095-9.
- [33] Peter Atkins. *Chemical principles. The quest of insight*. 6. utg. New York: W. H. Freeman och Company, 2013. ISBN: 9781429288972.
- [34] Eland J. "Complete double photoionisation spectra of small molecules from TOF-PEPECO measurements.. [Engelska]". I: *Chemical Physics* 294.2 (2003), s. 171–186. DOI: 10.1016/j.chemphys.2003.08.001.
- [35] *Photomultiplier*. Oxford reference. 2019. URL: <https://www-oxfordreference-com.ludwig.lub.lu.se/view/10.1093/acref/9780198821472.001.0001/acref-9780198821472-e-2310?rskey=N7pkNd&result=1> (hämtad 2021-05-05).
- [36] Kruit P. "Magnetic field paralleliser for 2π electron-spectrometer and electron-image magnifier.. [Engelska]". I: *Journal of Physics E: Scientific Instruments*. 16.3 (1983). DOI: 10.1088/0022-3735/16.
- [37] Harris D. *Quantitative Chemical Analysis*. 8., [rev. och uppdaterad] uppl. New York: W. H. Freeman och Company, 2010. ISBN: 9780495125709.
- [38] Andersson J. *Multi-electron processes in atoms and molecules [doktorsavhandling]*. Sverige: Göteborgs universitet, 2019.
- [39] Ladislav W. "Microchannel plate detectors.. [Engelska]". I: *Nuclear Instruments and Methods*. 162.1-3 (1979), s. 587–601. DOI: 10.1016/0029-554x(79)90734-1.

- [40] A. Roos. *Multi-Electron and Multi-Ion Coincidence Spectroscopy of Single-Photon Ionization Processes in Molecules, Thesis for the degree of doctor of philosophy*. Sweden: University of Gothenburg, 2019.
- [41] RoentDek. *MCP Delay Line Detector Manual. Version 11.0.2102.1*. Roentdek. 2004. URL: <http://www.roentdek.com/manuals> (hämtad 2021-04-16).
- [42] Deconihout B. "Improved ion detection efficiency of microchannel plate detectors. [Engelska]". I: *Review of Scientific Instruments*. 73.4 (2002), s. 1734–1740. DOI: 10.1063/1.1461882.
- [43] Måns Wallner. "Experimental and Numerical Investigations of Coulomb Explosion in CD3I". I: *Degree project for Master of Science in Physics. University of Gothenburg*. (2018).
- [44] Måns Wallner, John Eland, R. Squibb, J. Andersson, A. Roos, Raj Singh, O. Talaei, Dimitris Koulentianos, Maria Novella Piancastelli, Marc Simon och Raimund Feifel. "Coulomb explosion of CD3I induced by single photon deep inner-shell ionisation". I: *Scientific Reports* 10 (jan. 2020), s. 1246. DOI: 10.1038/s41598-020-58251-9.
- [45] W. C. Wiley och I. H. McLaren. "Time-of-Flight Mass Spectrometer with Improved Resolution". I: *Review of Scientific Instruments* 26.12 (1955), s. 1150–1157. DOI: 10.1063/1.1715212. eprint: <https://doi.org/10.1063/1.1715212>. URL: <https://doi.org/10.1063/1.1715212>.

A

Appendix

A.1 Kalibrering av elektroner med O₂

```
% Initalisering
clear all; clc;

data = dlmread('210309_02ei_21eV_01_DAn.txt'); % Laddar datan

t = 0:3:6000; % Tidsintervall
T = [data(:,3);data(:,4)]./-10; % Vektor med joner och elektroner

x = histc(T,t); % Histogram

% Kinetiska energier hos syretopparna [eV]
y_E = [8.674 8.451 2.903 2.764 0.922 0.785 0.655 0.528 0.406];

% Manuellt detekterade toppar i figuren
T_topp = [1143 1161 1956 1996 3132 3288 3492 3726 4020];

% Funktionsanpassning med funktionen: f(x) = D^2/(x-t0)^2 + E0
cftool(T_topp,y_E)
```

```
% Initalisering
clear all; clc;

data = dlmread('210319_02ei_21eV_02_DAn.txt'); % Laddar datan

t = 0:1:6000; % Tidsintervall
T = [data(:,3);data(:,4)]./-10; % Vektor med joner och elektroner

x = histc(T,t); % Histogram

% Kinetiska energier hos syretoppar [eV]
y_E = [8.674 8.451 2.903 2.764 0.922 0.785 0.655 0.528 0.406];

% Manuellt detekterade toppar
T_topp = [1098 1113 1884 1929 3024 3184 3384 3600 3880];

% Funktionsanpassning med funktionen: f(x) = D^2/(x-t0)^2 + E0
cftool(T_topp,y_E)
```

```
% Initalisering
clear all; clc;

data = dlmread('210319_02ei_41eV_02_DAn.txt'); % Laddar datan
```

```
t1 = 0:1:6000; % Tidsintervall
T1 = [data(:,3);data(:,4)]./-10; % Vektor med sorterade joner och elektroner

x1 = histc(T1,t1); % Histogram

% Kinetiska energier hos syretoppar [eV]
y_E = [28.573 22.687 20.441 8.674 8.451 2.903 2.764 0.922 0.785 0.655 0.528 ↔
0.406];

% Manuellt detekterade toppar
T_topp = [574 652 692 1098 1113 1884 1929 3024 3184 3384 3600 3880];

% Funktionanpassning med funktionen: f(x) = D^2/(x-t0)^2 + E0
cftool(T_topp,y_E)
```

A.2 Kalibrering av joner med O₂ och CH₃NCS

```
% Initaliserar
clear all; clc;

data = dlmread('210309_02ei_21eV_01_DAn.txt'); % Laddar datan

% Sorterar alla joner i en kolumn.
joner = data.*(data > 0)./10;
joner(joner == 0) = NaN;
joner = sort(joner,2);

t = 1:15:6000; % Tidsintervall
T = [joner(:)]; % Vektor jonerna samlas

x = histc(T,t); % Histogram

tof = [766 2251 2881 3061]; % Flygtid (tof) utlast i figur motsvarande: [H O N2 ↔
02]
M = [1 16 28 32]; % Atommassa for respektive flygtid motsvarande: [H O ↔
N2 02]

% Funktionsanpassning med funktionen: f(x) = A.*sqrt(x) + T0
cftool(M,tof)

% Erhallna kalibreringsparametrar fran cftool.
A = 492.8;
T0 = 274.8;

mq = ((T - T0)./A).^2; % Gor om funktionen till m/q (massa over laddning)
m = linspace(5,50,200); % Skapar en vektor till histogrammet
y = histc(mq,m); % Histogram
```

```
% Initalisering
clear all; clc;

data = dlmread('210319_02ei_21eV_02_DAn.txt'); % Laddar datan

% Sorterar alla joner i en kolumn.
joner = data.*(data > 0)./10;
joner(joner == 0) = NaN;
joner = sort(joner,2);

t = 1:15:6000; % Tidsintervall
T = [joner(:)]; % Vektor jonerna samlas

x = histc(T,t); % Histogram
```

```
tof = [777 2197 4029 4479]; % Flygtider [ns] utlast i figur motsvarande: [H CH3 ↔  
    NCS CH3NCS]  
M = [1 15 58 72];          % Atommassa [u] for respektive flygtid motsvarande: ↔  
    [H CH3 NCS CH3NCS]  
  
cftool(M,tof)              % Funktionsanpassning med funktionen: f(x) = A.*sqrt↔  
    (x) + T0  
  
% Erhallna kalibreringsparametrar fran cftool  
A = 489.5;  
T0 = 280.5;  
  
mq = ((T - T0)./A).^2;      % Oversatter till m/q (massa over laddning)  
m = linspace(10,50,200);   % Skapar en vektor till histogrammet  
y = histc(mq,m);           % Histogram
```

INSTITUTIONEN FÖR FYSIK
CHALMERS TEKNISKA HÖGSKOLA
GÖTEBORGS UNIVERSITET

Göteborg, Sverige, 2021



GÖTEBORGS
UNIVERSITET



CHALMERS